FLASH-CIDNP

Ein kombiniertes Blitzphotolyse/Stopped-Flow-Verfahren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hans-Gerd Nolting
aus Exten

Göttingen 1976

FLASH-CIDNP

Ein kombiniertes Blitzphotolyse/Stopped-Flow-Verfahren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hans-Gerd Nolting
aus Exten

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. U. Schöllkopf

Korreferent : Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung : 5. November 1976

Diese Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Dr. F. Gerhart in der Zeit von November 1973 bis August 1976 durchgeführt.

Für die Themenstellung, sowie für zahlreiche Anregungen und aufschlußreiche Diskussionen danke ich meinem verehrten Lehrer.

Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf danke ich für die Förderung meiner Arbeit.

Der Hermann-Schlosser-Stiftung spreche ich meinen Dank für die finanzielle Unterstützung aus.

Außerdem danke ich den Herren der Werkstatt des Organisch-Chemischen Instituts für die mir stets gewährte Hilfe.

Inhaltsübersicht

Theoretischer Teil

		Seite
I	Einleitung und Problemstellung	1
II	CIDNP-Spektroskopie/Grundlagen	4
III	Erzeugung hoher Radikal-Konzentrationen	9
	1. Allgemeines	9
	2. "Schwache" und "Starke" Impulse/C-Wellen	10
	2.1 Konzentrationswellen	12
IV	Apparatives	19
	1. Allgemeines	19
	2. Flash-Photolyseapparatur	20
	2.1 Flashenergie und Flashleistung	24
	2.2 Strahlungsdichte	27
V	Flash-CIDNP/Versuche und Ergebnisse	30
	1. Aromatische Peroxide	30
	2. Aliphatische Peroxide	36
	3. Benzoin- und Desoxybenzoinderivate	38
VI	Diskussion	40
VII	Zusammenfassung	45

Experimenteller Teil

		Seite
A	Allgemeines	46
B. a	Registriereinrichtung	47
B. b	Photolyse-Einrichtung	49
B. c	Flash-Photolyse-Einrichtung	54
B. d	Meßtechnik	61
C	Darstellung der aromatischen und aliphatischen Peroxide	62

THEORETISCHER TEIL

I Einleitung und Problemstellung

1967 beobachteten Bargon, Fischer und Johnson [1] sowie unabhängig davon Ward und Lawler [2], bei kernresonanzspektroskopischen Messungen an reagierenden Systemen Emissions- und verstärkte Absorptionssignale der Reaktionsprodukte. Diese Erscheinung ließ sich durch Fehlbesetzungen der Kernspinniveaus erklären. In Anlehnung an den Overhauser-Effekt [3] bezeichneten Bargon und Fischer [4] diesen Effekt als " Chemisch Induzierte Dynamische Kernspin Polarisation" (engl. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization).

Auf ESR-spektroskopischem Wege konnte gezeigt werden [5], daß Kernspinpolarisation nur bei über Radikal-Zwischenstufen gebildete Reaktionsprodukte erfolgt.
Die CIDNP-Spektroskopie ist damit ein wertvolles Hilfsmittel zum Nachweis und zur Klärung radikalischer Reaktionsmechanismen.

Bei photochemischen Reaktionen, die durch einen Triplett-Zerfall eingeleitet werden, ergibt sich hierbei häufig die Schwierigkeit, daß sich nicht ohne weiteres entscheiden läßt, ob die CIDNP der Reaktionsprodukte auf Polarisation im "Primär-Cage" ("T-pair") oder aber auf "diffusive encounters" ("D-pairs") zurückzuführen ist, da beides zu gleichartiger Polarisation führt, sofern die "diffusive encounters" langsamer erfolgen als die Kernspin-Relaxation der

---

1) J. Bargon, H. Fischer und U. Johnson, Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967).

2) H. R. Ward und R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc. 89, 5518 (1967)

3) K. H. Hausser und D. Stehlik in "Dynamic Nuclear Polarization in Liquids", Advan. Magnetic Res. Bd. 3, Academic Press, New York and London (1968)

4) J. Bargon und H. Fischer, Z. Naturforsch. 22a, 1556 (1967).

5) H. Fischer, J. physic. Chem. 73, 3834 (1969).

Radikale . In manchen Fällen gelingt es, diese Frage durch Zusatz von Radikalfängern zu klären, die die Lebensdauer der Radikale auf Zeiten $< \tau_{rel}$ (τ_{rel} = Kernspin-Relaxation der Radikale) begrenzen [6,7].

Eine Verkürzung der Radikal-Lebensdauer — und entsprechende Auswirkung auf eventuell vorliegende "Sekundär-Cage"-Polarisation — sollte sich jedoch auch ohne solche Zusätze auf rein "physikalischem" Wege, nämlich durch hinreichende Erhöhung der Radikalkonzentration erreichen lassen, da die Radikal-Lebensdauer der Konzentration der Radikale umgekehrt proportional sein muß.

Hohe Radikalkonzentrationen kann man bei Photolysen durch eine hohe "Absorptionsdichte (W/cm^3), erzielen. Zu ihrer Erzeugung bieten sich zwei Möglichkeiten an :

1. Zersetzung der Probe durch einen einzigen Lichtimpuls hoher Energie und kurzer Dauer [Nichtstationäre (single-pulse) Methode],
2. Durch eine kontinuierliche Folge von Lichtimpulsen etwa gleich hoher Strahlungsleistung, aber noch erheblich kürzerer Zeitdauer [Stationäre (Intervall-) Methode].

Theoretische Betrachtungen (s. unten) zeigen, daß beide Verfahren zu einer Beeinflussung von Sekundär-Cage-Polarisationen führen, CIDNP aus Primär-Cage-Reaktionen unverändert lassen sollte.

Darüber hinaus sollte die Flash-CIDNP unter Umständen auch Aussagen hinsichtlich der Lebensdauer von Radikalen und bislang nicht erfaßbarer Reaktionsdetails ermöglichen.

---

6) T. DoMinh, Ind. chim. belge, 36, 1080, (1971).

7) H.-G. Nolting, Diplomarbeit, Göttingen 1973.

Die Intervall-Methode ist bereits erfolgreich angewandt worden [8, 9] ; es sollte deshalb geprüft werden, ob sich auch die — experimentell aufwendigere — Single-pulse-Methode für derartige Untersuchungen eignet.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit waren deshalb nicht Untersuchungen an speziellen Systemen, sondern allgemein die Konstruktion und Erprobung einer für "Single-pulse-CIDNP" geeigneten experimentellen Anordnung.

---

8) P. W. Atkins, J. M. Frimston, P. G. Frith, R. C. Gurd und K. A. McLauchlan, Faraday Transactions Bd. 69, 1542 (1973)

9) P. W. Atkins, K. A. McLauchlan und A. F. Simpson, J. Phys. E., 1970, 3 547

II CIDNP-Spektroskopie / Grundlagen

Bereits frühzeitig erkannte man, daß CIDNP- und auch der verwandte CIDEP-Effekt [5,10] auf Spin-Spin-Wechselwirkungen in Radikalpaaren beruht.

Vor allem Closs [11-14], Kaptein [15-18] und Fischer [19,20] entwickelten Modellvorstellungen, die, basierend auf dem Spin-Hamilton-Operator solcher Systeme und unter Annahme nicht-adiabatischer Schritte ("sudden steps"), eine quantitative Beschreibung des CIDNP-Effektes gestatten.

---

10) J. B. Pedersen und J. H. Freed, J. Chem. Phys. 57, 1004 (1972)

11) G. L. Closs und A. D. Trifunac, J. Am. Chem. Soc. 92, 2183 (1970)

12) G. L. Closs, Spec. Letters XXIII, Congr. Pure App. Chem. 4, 19 (1971)

13) A. R. Lepley und G. L. Closs, "Chemical Induced Magnetic Polarization", Interscience, New York (1973)

14) G. L. Closs, "Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization", in "Advances in Magnetic Resonance", Vol. 7 (1974), Academic Press, New York und London.

15) R. Kaptein und J. L. Oosterhoff, Chem. Phys. Lett. 54, 3912 (1971).

16) R. Kaptein, J. Am. Chem. Soc. 94, 6251 (1972).

17) R. Kaptein, Ph. D. Thesis, Univ. of Leiden, Leiden 1971

18) R. Kaptein und J. A. de Hollander, J. Am. Chem. Soc. 94, 6269 (1972)

19) H. Fischer, Z. Naturforsch. 25a, 1957 (1970)

20) H. Fischer, Fortschr. chem. Forsch. 24, 1-32 (1971).

Neuere Ansätze [21-31] behandeln das Problem umfassender anhand des Spindichte-Operators und der Stochastischen Liouville-Gleichung ; der im Folgenden gegebene Abriß entspricht — da für die hier verfolgten Zwecke ausreichend — den Vorstellungen des Kaptein-Modells [17,18].

Entsteht ein Radikalpaar nicht-adiabatisch ("sudden, $t \leqslant 10^{-11}$ sec.) aus dem Singlett- oder Triplett-Zustand eines Moleküls, so bleibt die Spin-Multiplizität der Vorstufe beim Übergang ins Radikalpaar

---

21) R. G. Lawler, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 9, Pt. 3 : CIDNP (Pergamon:Oxford, Engl.) 1973

22) R. G. Lawler und H. R. Ward, Determination Org. Struct. Phys. Methods 1973, 5, 99

23) J. B. Pedersen und J. H. Freed, J. Chem. Phys. 58 2746 (1973)

24) J. B. Pedersen und J. H. Freed, J. Chem. Phys. 59, 2869 (1973)

25) J. B. Pedersen und J. H. Freed, J. Chem. Phys. 61, 1517 (1974)

26) J. B. Pedersen und J. H. Freed, J. Chem. Phys. 62, 1706 (1975)

27) I. V. Aleksandrov, A. L. Buchachenko , I. M. Zhidomirov, A. V. Kessenikh, S. V. Rykov , in Magn. Resonance Relat. Phenomena, Proc. Congr. Ampere 16 th. 1970, 982

28) A. L. Buchachenko Zh. Vses. Khim. Obshchest. 1974, 19 (3), 324

29) A. L. Buchachenko , Sh. A. Markaryan, A. V. Kessenikh, Kinet. Katal. 1974, 15 (1), 222

30) A. L. Buchachenko , Sh. A. Markaryan, React. Kinet. Catal. Lett. 1974, 1 (2), 157

31) A. L. Buchachenko in Chemical Polarization of Elektrons and Nuclei, 1974, 246 pp (Nauka ; Moscow, USSR)

erhalten. Die entsprechenden Spinfunktionen sind i. a. jedoch keine Eigenfunktionen des Radikalpaars ; sie unterliegen einer "zeitlichen Entwicklung" ("time-development") infolge Hyperfein-Wechselwirkung und - oder - Spin-Bahn-Kopplung. In starken Magnetfeldern ($H \geq 1$kG) erfolgt hierdurch im Wesentlichen eine zeitabhängige Mischung der S- und T_o - Zustände.

Zur quantitativen Beschreibung des Mischungsvorganges eignet sich ein Satz zeitabhängiger Wellenfunktionen, die als Mischung von S mit T_o , multipliziert mit der Kernspinfunktion χ des betreffenden Kernspinzustandes geschrieben werden können[11, 32]:

$$^n\Psi(t) = \left[{}^nc_S(t) \cdot S + {}^nc_T(t) \cdot T_o \right] \chi^n$$

wobei c_S und c_T die "Mischungskoeffizienten" der Singlett- bzw. Triplettfunktionen darstellen.

Mit dem Hamilton-Operator [18]

$$\mathbf{H} = \beta H_o \left(g_1 \mathbf{S}_1^z + g_2 \mathbf{S}_2^z \right) - J \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \right)$$

$$+ \mathbf{S}_1 \sum_i {}^{(1)}A_i \mathbf{I}_i + \mathbf{S}_2 \sum_k {}^{(2)}A_k \mathbf{I}_k$$

worin J = Elektron-Elektron-Spin-Spin-Kopplung ,
A = Hyperfeinkonstante und $\sum^{(1)}$ sich über die Protonen von Radikal 1, $\sum^{(2)}$ sich über diejenigen von Radikal 2 erstreckt, erhält man für $c_S(o) = 0$ (Triplett-Vorstufe)

---

32) F. J. Adrian , J. Chem. Phys. 53, 3374 (1970)

$$\left[{}^{n}c_S\ (t) \right]^2 = \frac{{}^{n}H_{ST}^{\,2}}{{}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2} \cdot \sin^2 \left[\left({}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2 \right)^{1/2} \cdot t \right]$$

bzw. für $c_S\,(O) = 1$ (Singlett-Vorstufe)

$$\left[{}^{n}c_S\ (t) \right]^2 = 1 - \frac{{}^{n}H_{ST}^{\,2}}{{}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2} \sin \left[\left({}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2 \right)^{1/2} \cdot t \right]$$

wobei

$$ {}^{n}H_{ST} = 1/2 \left[4g\,\beta H_o + \sum_i A_i I_i^z - \sum_k A_k I_k^z \right] \quad *)$$

Setzt man für die "Verteilungsfunktion"

$$f\ (t) = \lambda\, m\, t^{-3/2} \exp\ (-\pi m^2 / p^2 t),$$

ein Austausch, wie er sich aus dem Noyes'schen Diffusions-Modell [32, 33] ergibt, so folgt für die (relativen) Besetzungszahlen ${}^{n}P$ des Rekombinations-Produkts für Singlett- bzw. Triplett-Vorstufen [17]

$${}^{n}P_{(S)} = \lambda p \left(1 - \frac{m\ {}^{n}H_{ST}^{\,2}}{p \left({}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2 \right)^{3/4}} \right)$$

bzw.

$${}^{n}P_{(T)} = \frac{\lambda\, m\ {}^{n}H_{ST}^{\,2}}{3\,(1-p) \left({}^{n}H_{ST}^{\,2} + J^2 \right)^{3/4}}$$

---

*) $\Delta g = g_1 - g_2$, unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplung in den Radikalen führt zu einer Differenz der Landé-Faktoren.

33) R. M. Noyes, J. Chem. Phys., 22, 1349 (1954)

Qualitativ kann man den Typ eines CIDNP-Spektrums nach zwei von Kaptein [16] angegebenen Regeln bestimmen. Man multipliziert die Vorzeichen verschiedener Parameter und erhält ein Gesamt-Vorzeichen, das den Polarisations-Typ angibt.

Für "Energiepolarisation" ($\Delta g \neq 0$) gilt :

$$P = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot A_i \qquad \begin{matrix} + : \text{Absorption} \\ - : \text{Emission} \end{matrix}$$

und für den sog. Multiplett-Effekt ($\Delta g = 0$) :

$$P = A_i \cdot A_k \cdot J_{12} \cdot \delta_{ik} \cdot \varepsilon \cdot \mu \qquad \begin{matrix} + : E/A \ *) \\ - : A/E \ *) \end{matrix}$$

Die Parameter haben folgende Bedeutung :

δ_{ik}	=	+	für Protonen i und k im gleichen Radikal
		-	für Protonen i und k in verschiedenen Radikalen
μ	=	+	für Triplet-Vorstufe oder Sekundärkäfigreaktion
		-	für Singlett-Vorläufer
ε	=	+	für Rekombinations- oder Disproportionierungs-produkt
		-	für Transferprodukt
A	=		Vorzeichen der Hyperfeinkonstanten
J	=		Vorzeichen der Kernkopplungskonstanten
Δg	=		Differenz der Landéfaktoren

---

*) Beim Multiplett-Effekt besagen E/A bzw. A/E, in welcher Reihenfolge Emission und verstärkte Absorption bei Sweeps von tiefem zu hohem Feld auftreten.

III Erzeugung hoher Radikal-Konzentrationen

1. Allgemeines

Zur Erzeugung hoher Radikalkonzentrationen bedarf es im Wesentlichen einer hohen Strahlungsdichte I. Für die Radikal-Konzentration c_R gilt dann — im Falle von Stationarität —

$$c_R = \sqrt{\frac{\varkappa \varepsilon c I}{k}} \qquad (1)$$

wobei c = Substratkonzentration, k = Rekombinations - - Geschwindigkeitskonstante.

Hohe Strahlungsdichten ließen sich relativ einfach z. B. mit Impulsbrennern erreichen, die eine kontinuierliche Folge von Blitzen relativ geringer Energie (einige W sec), aber sehr kurzer Dauer, z. B. 1 µsec, erzeugen.

Die im experimentellen Teil beschriebene Photolyse-Apparatur (S. 49) sollte z. B. mit dem Impulsbrenner Novatron -722 *) eine Strahlungsdichte von ca. 1 MW/cm^2 ergeben (im Gegensatz zu nur ca. 210 W/cm^2 bei dem hier ansonsten verwendeten Brenner HBO 500, s. exp. Teil). Allerdings wäre bei derart kurzen Impulsdauern nicht mehr gesichert, daß diese (bei " reaktionsträgen " Radikalen) noch die Radikal-Lebensdauer übersteigen, was insbesondere bei weiterer Steigerung der Strahlungsleistung durch Verkürzung der Impuls-Dauer zu Komplikationen führen könnte.

Die hier gewählte Single-Pulse-Methode sollte — bei hinreichend großer Impuls-Dauer (Größenordnung einige 10^{-5} sec.) — ebenfalls große Strahlungsleistungen (Größenordnung 100 MW)

*) Fa. Xenon Corp., Medford/USA ; (5 Joules/Puls ; Blitzdauer 1,5 µsec ; 60 Blitze/sec).

ergeben ; zudem sollte sich hier — im Gegensatz zur "Stationär-Methode" — die Kernspin-Relaxation praktisch nicht auswirken. Andererseits ergeben sich hierbei größere technische Schwierigkeiten (Ausführung des Experiments außerhalb des Spektrometers, Strömungsanordnung erforderlich, s. Abschn. IV). Des weiteren läßt sich eine — bei der Intervall-Photolyse leicht mögliche — "Fokussierung" der Strahlungsleistung nicht annähernd so gut erreichen, und auch die Erzeugung eines für CIDNP-Experimente ausreichenden Umsatzes bereitet durchaus Schwierigkeiten (s. Abschn. VI).

Gl. (1) beschreibt die bei einer Impulsphotolyse vorliegenden Verhältnisse nur sehr oberflächlich, da hierin I nicht etwa die an der Oberfläche der Probe herrschende Strahlungsdichte I_o, sondern die i. a. orts- (und zeit-) abhängige, "lokale" Strahlungsdichte darstellt.

Welche Konzentrations-Verhältnisse sich tatsächlich ergeben und welche Radikal-Konzentrationen sich tatsächlich erreichen lassen sollten, bedarf deshalb einer näheren Betrachtung.

2. "Schwache" und "Starke" Impulse / C-Wellen

Allgemein gilt für die Konzentration des Substrats unmittelbar an der Oberfläche der bestrahlten Lösung (x = O):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x=o} = \varkappa \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{x=o} = -\varkappa \varepsilon c I_o \qquad (2),$$

also

$$(c)_{x=o} = c_o \cdot \exp\left\{-\varkappa \varepsilon I_o t\right\} \qquad (3)$$

In zwei Sonderfällen liegen die Verhältnisse recht einfach :

a] $\varkappa \varepsilon I_o t \ll 1$ ("schwacher Impuls")

und b] $\varkappa \varepsilon I_o t \gg 1$ ("starker Impuls")

Bei einem "schwachen Impuls" gilt $c(x,t) \approx c_o$, der Umsatz nach Ende des Impulses also $\ll c_o$ (Abb. 1, Kurve ——). Ein "starker Impuls" dagegen führt zu einer mit einer Geschwindigkeit u fortschreitenden Konzentrations-"Welle" (Abb. 1, Kurve – – – – –).

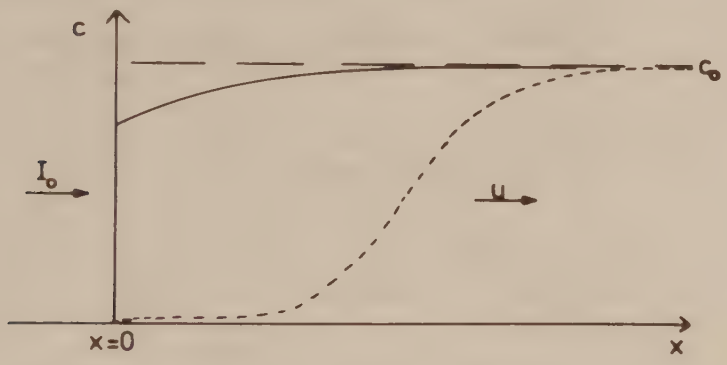


Abb. 1

Prinzipiell lassen sich mit der Single-Pulse-Photolyse sowohl "schwache" (Fall a) als auch "starke" Impulse (Fall b) erzeugen; bei der Intervall-Photolyse sollte man als Folge vieler "schwacher" Impulse jedoch stets Konzentrationswellen erhalten.

Da deren Ausbildung und Form der Konzentrations-Verteilung sich entscheidend auf die tatsächlich erreichbare Radikal-Konzentration auswirken kann, sollen ihr zeitlich-räumlicher Verlauf und ihr Einfluß auf die Produktbildung im Folgenden näher erläutert werden.

2.1 Konzentrationswellen

Für ein Photolyseschema der Form

$$\underset{(\varepsilon_A)}{A} \xrightarrow[\gamma]{h\nu} \underset{(\varepsilon_B)}{B}$$

gelten die Differentialgleichungen

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_x = \gamma \varkappa \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_t \cdot \frac{\varepsilon_A c_A}{(\varepsilon_A c_A + \varepsilon_B c_B)}$$

$$\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_x = - \left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_x \qquad (4)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_t = - I(\varepsilon_A c_A + \varepsilon_B c_B) ,$$

wobei γ : Quantenausbeute

$\varepsilon_{A/B}$: Extinktionskoeffizienten von A bzw. B

$c_{A/B}$: Konzentrationen von A bzw. B

x : Eindringtiefe des Lichts

Für zwei Sonderfälle läßt sich das Gleichungssystem (4) geschlossen lösen :

a) $\varepsilon_B = 0$

b) $\varepsilon_B = \varepsilon_A$

Von Interesse sind hierbei die Abhängigkeiten der Lichtintensität $I\ (x,t)$, der Ausgangskonzentration der Lösung $c_A(x,t)$ und der "Produktbildungskurve" $\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)(x,t)$ von der Schichtdicke der bestrahlten Lösung.

In diesen drei Fällen haben die Lösungen die Form

$$f[x,t'] = f[x - u(t'-t), t],$$

es handelt sich also um mit der Geschwindigkeit u fortschreitende, dispersionsfreie Wellen.

Fall a : $\varepsilon_B = 0$

Hier gilt :

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_x = \gamma \varkappa \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_t$$

$$\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_x = - \left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_x \qquad (5)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_t = - I \cdot \varepsilon_A \cdot c_A$$

Geht man über zu einem Koordinatensystem, dessen Ursprung sich mit der Geschwindigkeit u in Richtung der x-Achse bewegt, so gilt :

$$x' = x - ut + C \qquad (6)$$

bzw.

$$dx' = dx - udt$$

$$dt = \frac{dx - dx'}{u},$$

also

$$(dt)_x = - \frac{dx'}{u} \qquad (7)$$

Mit (5) ergibt sich hieraus

$$-u \frac{dc_A}{dx'} = \gamma \varkappa \frac{dI}{dx'} \qquad (8)$$

$$\frac{dc_B}{dx'} = - \frac{dc_A}{dx'} \qquad (9)$$

$$\frac{dI}{dx'} = -I \varepsilon_A c_A \qquad (10)$$

Aus (8) erhält man durch Integration

$$c_A = -\gamma \frac{\varkappa}{u} I + C' \qquad (11)$$

Bei großer Schichtdicke x ist die Konzentration der Ausgangsverbindung c_A immer gleich ihrer Ausgangskonzentration c_o, und die Lichtintensität ist Null, d. h. $c_A = c_o$; $I = O$.

An der Oberfläche der bestrahlten Lösung $(x = O)$ ist aber $c_A = O$ und $I = I_o$.

Daraus folgt $C' = c_o$

$$u = \frac{\gamma \varkappa I_o}{c_o} \qquad (12),$$

also mit (11)

$$c_A = c_o (1 - I/I_o) \qquad (13).$$

Aus (10) folgt damit

$$\frac{dI}{dx'} = -I \varepsilon_A c_o (1 - I/I_o)$$

bzw.

$$\frac{dI}{I(1-I/I_o)} = - \varepsilon_A c_o \, dx' \qquad (14)$$

Mit dem allgemeinen Integral

$$\int \frac{dx}{x\,(ax+b)} = \frac{1}{b} \ln \frac{x}{ax+b} + \text{const.} \qquad (15)$$

erhält man mit $a = -1/I_o$ und $b = 1$

$$\ln \frac{I}{(1 - I/I_o)} = - \varepsilon_A c_o x' + C'' ,$$

bzw. mit der Umformung $\ln a = x \; ; \; a = e^x$

$$\frac{1}{I} - \frac{1}{I_o} = \exp (\varepsilon_A c_o x' - C'') \qquad (16)$$

Setzt man $C''' = C'' - \ln I_o$, so ergibt sich

$$I = \frac{I_o}{\exp\left[\varepsilon_A c_o x' - C'''\right] + 1} \qquad (17)$$

Rücktransformation auf das (x,t)-System mittels (6) ergibt somit

$$I = \frac{I_o}{\exp\left[\varepsilon_A c_o (x-ut) + C^{*}\right] + 1} \qquad (18) ,$$

also eine mit konstanter Geschwindigkeit u in x-Richtung fortschreitende Welle.

Die Geschwindigkeit u ist gegeben durch (12), also

$$u = \frac{\gamma \varkappa I_o}{c_o} \qquad (12)$$

c_A ergibt sich aus Gleichung (18) und (8) zu

$$c_A = c_o \frac{\exp[\varepsilon_A c_o (x - ut) + C^*]}{\exp[\varepsilon_A c_o (x - ut) + C^*] + 1} \qquad (19)$$

und die Produktbildungsrate $\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)$ nach (4) zu

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = u \varepsilon_A c_o^2 \frac{\exp[\varepsilon_A c_o (x-ut) + C^*]}{\left\{\exp[\varepsilon_A c_o (x - ut) + C^*] + 1\right\}^2} \qquad (20)$$

Es handelt sich somit um eine mit der Geschwindigkeit u in x-Richtung wandernde "Glockenkurve", mit Maximum

$$\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_{max} = \frac{1}{4} \gamma \varepsilon_A c_o \varkappa I_o \qquad (20a)$$

Abb. 2 zeigt I, c_A und $\frac{\partial c_B}{\partial t}$ als Funktionen von x.

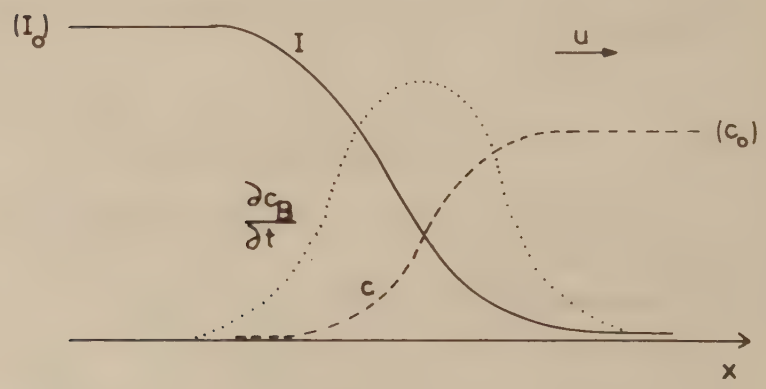


Abb. 2

Fall b: $\varepsilon_B = \varepsilon_A = \varepsilon$ *)

Hier gilt für die Intensität stets das Lambert-Beersche Gesetz

$$I = I_o \cdot e^{-\varepsilon c_o x} ,$$

und somit aus (4)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\gamma \varkappa \varepsilon I_o c_A e^{-\varepsilon c_o x} \qquad (21),$$

was durch Integration sofort

$$c_A = c_o \exp[-\gamma \varkappa \varepsilon I_o e^{-\varepsilon c_o x} \cdot t] \qquad (22)$$

ergibt. Auch hier ist das Ergebnis eine Konzentrationswelle; ihre Geschwindigkeit $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{c_A}$ erhält man aus

$$e^{-\varepsilon c_o x} \cdot t = \text{const.}$$

durch Differentiation:

$$-t \varepsilon c_o \frac{\partial x}{\partial t} e^{-\varepsilon c_o x} + e^{-\varepsilon c_o x} = 0$$

$$u = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon c_o t} \qquad (23)$$

In diesem Fall ist die Geschwindigkeit zeitabhängig, nämlich proportional zu $1/t$, aber unabhängig von γ.

Die Produktbildungskurve $\frac{\partial c_B}{\partial t}$ errechnet sich zu

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = c_o \gamma \varkappa \varepsilon I_o e^{-\varepsilon c_o x} \cdot \exp[-\gamma \varkappa \varepsilon I_o e^{-\varepsilon c_o x} \cdot t] \qquad (24).$$

---

*) Obwohl hier, im Gegensatz zu Fall a, $\varepsilon_B \neq 0$ ist, wird keine weitere Photolyse von B, also $\gamma_B = 0$, angenommen.

Ihr Maximum liegt, wie auch im Falle a, bei

$$\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_{max} = \frac{1}{4} \gamma \varepsilon c_o \varkappa I_o \ .$$

Für den allgemeinsten Fall $\varepsilon_A \neq 0$; $\varepsilon_B \neq 0$ und $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$ ist eine geschlossene Lösung für $I(x, t)$, $c_A(x,t)$ und für $\frac{\partial c_B}{\partial t}(x,t)$ nicht möglich.

Auf Grund numerischer Test-Integrationen steht jedoch auch hier fest, daß Konzentrationswellen auftreten, deren "Fortpflanzungs-Geschwindigkeiten" jedoch komplizierteren Zeitgesetzen gehorchen.

Wesentlich ist das für beide genannten Sonderfälle gefundene Maximum der "Produktbildungskurve"

$$\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_{max} = \frac{1}{4} \gamma \varepsilon c_o \varkappa I_o \quad ;$$

es ist anzunehmen, daß sich dieses Ergebnis auch auf den allgemeinen Fall,

$$\varepsilon_A \neq 0,$$

$$\varepsilon_B \neq 0,$$

$$\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$$

übertragen läßt.

IV Apparatives

1. Allgemeines

Die Erstellung einer für CIDNP-Experimente brauchbaren Flash-Apparatur bereitet eine Reihe von Schwierigkeiten :

1.) Flash - Lampen geben zwar hohe Strahlungsenergien ab, wegen der nur beschränkt möglichen Fokussierung (verhältnismäßig große Dimensionen der Lampen) kann jedoch nur ein sehr geringer Teil dem nutzbaren Probenvolumen (ca. 0,5 ccm) zugeleitet werden. Andererseits lassen sich Flash-Energien von mehr als etwa 1000 Wsec nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand (sehr große Kondensatorwerte, möglichst bei extrem hohen Spannungen) realisieren. Die im Folgenden beschriebene Anordnung war ausgelegt auf 1000 Wsec/Flash (2 x 10 µF, 10000 V), wobei es von vorneherein keineswegs sicher war, daß der erzielbare Umsatz für eine Beobachtung von CIDNP auch ausreichen würde.

2.) Wegen der fehlenden Fokussierungsmöglichkeit können "Flash-CIDNP-Experimente" nicht im Magnetfeld des Spektrometers (zumindest nicht innerhalb der Cavity) durchgeführt werden.

Erforderlich war somit eine Kombination Flash-Anordnung/Stopped-Flow-Apparatur, wobei wiederum die Kernspin-Relaxation während der "Überführungszeit" weitgehend zu unterdrücken war (kurze Transferzeiten).

3.) Flash-Entladungen der Größenordnung 1000 Wsec (bzw. bis ca. 100 MW) verursachen sehr starke elektrische und magnetische Störungen ; diese mußten soweit als möglich unterdrückt werden.

Im Folgenden wird eine Anordnung beschrieben (1000 Wsec/Flash, ca. 25 MW), die den genannten Anforderungen gerecht wird und die Beobachtung von "Flash-CIDNP" ermöglicht.

2. Flash-Photolyseapparatur

Prinzip :

Die Probe wird (in Quarz-Kapillaren) im Feld eines Labormagneten (ca. 4 KG) durch zwei parallelgeschaltete Blitzlampen geflasht ; anschließend wird sie mit Hilfe einer Stopped-Flow-Apparatur ins NMR-Gerät überführt und das Spektrum registriert. Diese Anordnung ist schematisch in Abb. 3 wiedergegeben.

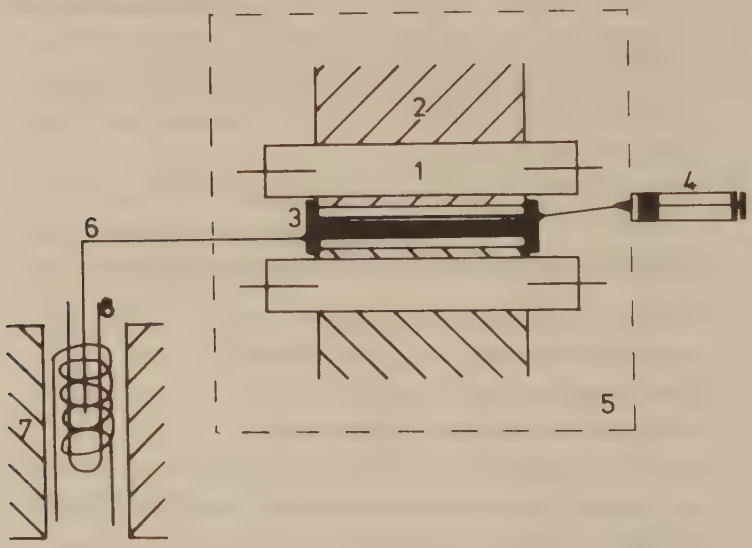


Abb. 3 : Flash-Photolyseapparatur schematisch

1) Blitzlampe
2) Labormagnet
3) Küvette (Quarz-Kapillaren)
4) Spritze
5) Schutzgehäuse
6) Teflonzuleitungen
7) NMR-Gerät
8) NMR-Röhrchen

Zur leidlichen Fokussierung der mit Argon (100 Torr) gefüllten Blitzlampen dient ein Zylinder-Reflektor. Abb. 4 zeigt die Anordnung der Lampen von vorn.

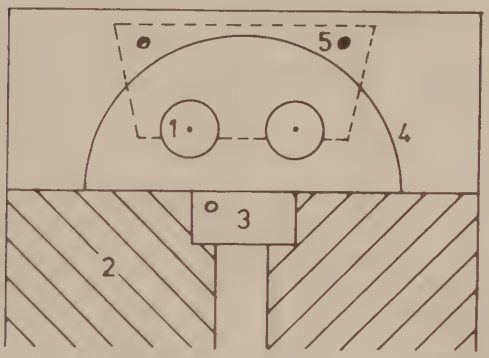


Abb. 4 : Flash-Apparatur (Frontansicht)

1) Blitzlampe
2) Labormagnet
3) Küvette
4) Reflektor
5) Lampenhalterung

Die Probelösung wird mittels einer Spritze (5 ccm) zunächst in die Küvette und unmittelbar nach der Blitzentladung weiter in das (bereits rotierende) NMR-Röhrchen gedrückt.
Die Küvette, bestehend aus fünf Quarzkapillaren von je 10 cm Länge und 1 mm Durchmesser (innen), ist so dimensioniert, daß nur ein gerade zur Registrierung ausreichender Teil der Probelösung polarisiert und ohne Mischung mit unpolarisiertem Material ins NMR-Gerät gedrückt wird *) .
Die gesamte Apparatur befindet sich auf einem Wagen, der zum Schutz gegen Funkenüberschläge und zur elektromagnetischen Abschirmung von einem Käfig aus Metallgitter bzw. Aluminiumplatten

*) Zum genauen Aufbau der Lampen und der Küvette s. Teil B. c.

umschlossen und geerdet ist.

Die Anordnung der gesamten Apparatur ist aus Abb. 5 ersichtlich .

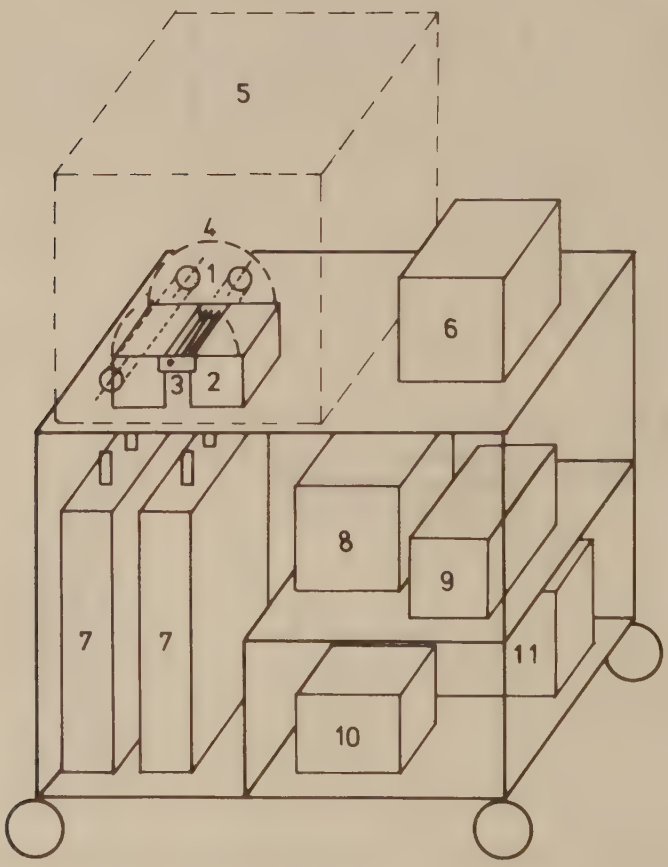


Abb. 5 : Flash-Photolyseapparatur (Gesamtansicht)

1) Blitzlampe
2) Labormagnet
3) Küvette
4) Reflektor
5) Schutzgehäuse
6) KV-Meter
7) Kondensatoren
8) Funkenstrecke
9) Trigger
10) Magnet-Netzteil
11) Hochspannungsnetzgerät

Details der Schaltung und Triggerung der beiden Flash-Lampen zeigt Abb. 6 .

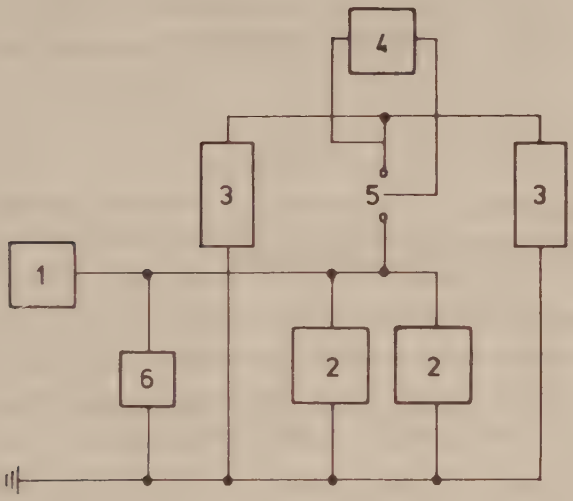


Abb. 6 : Schaltplan Lampen/Trigger (Blockdiagramm)

1) Hochspannungsnetzgerät
2) Kondensator (10 µF)
3) Blitzlampe
4) Trigger (15 KV)
5) Funkenstrecke
6) KV-Meter

Die beiden Kondensatoren (Kapazität jeweils 10 µF) werden vor jeder Messung parallel mit einer Ladespannung von 15 KV (maximale Leistung des Netzgeräts : 25 KV) bis auf 10 KV aufgeladen. Auflade- und Kondensatorspannung können, durch Widerstandsbrücken heruntergeteilt, getrennt an einem KV-Meter abgelesen werden [34].

---

34) s. K. Czempik, Diplomarbeit , Göttingen 1973

Beide Lampen werden in gleicher Richtung vom Entladestrom durchflossen, womit eine weitestgehend geringe Beeinflussung des Feldes des Labormagneten gewährleistet ist (Kompensation der Entladungs-Magnetfelder).

2.1 Flashenergie und Flashleistung

Von entscheidender Bedeutung ist der zeitliche Verlauf des Lichtimpulses, da dessen "Dauer" die Strahlungsleistung bestimmt. Der zeitliche Verlauf der Strahlungsleistung, $\dot{W}(t)$, sollte sich im Prinzip auf zwei Wegen ermitteln lassen :

1.) Gleichzeitige Registrierung der an den Lampen herrschenden Spannung $U_L(t)$ und des Stromes $I_L(t)$; Ermittlung von $U_L(t) \cdot I_L(t) = \dot{W}(t)$. Dies wäre an sich das "sauberste" Verfahren, wenngleich in $\dot{W}(t)$ auch die Wärmeentwicklung enthalten wäre.

2.) Vernachlässigt man die Wärmeentwicklung in den Lampen und Ohm'sche Verluste im gesamten Kreis, so kann man die Strahlungsenergie W der "Stoßenergie"

$$W_s = \frac{1}{2} C U_o^2 \qquad (25)$$

gleichsetzen [35]. Eine Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Lichtintensität erlaubt dann eine Berechnung von $\dot{W}(t)$ (s. unten).

---

35) D. Kind, "Einführung in die Hochspannungs-Versuchstechnik", Vieweg, Braunschweig (1972).

Beschritten wurde zunächst Weg 1; zur Registrierung der zu messenden Größen diente ein Speicheroszillograph. Der Strom I wurde hierbei indirekt über die $\frac{\partial I}{\partial t}$ proportionale Induktionsspannung eines magnetischen Spannungsmessers (n : 209 Windungen, $\emptyset$: 10 cm, h = 3cm) gemessen.

In beiden Fällen wurde trotz sorgfältiger Abschirmung aller Meßleitungen auf dem Speicheroszillographen überraschenderweise jedoch nur der hochfrequente Triggerimpuls registriert. Die Ursache dürfte sein, daß bei Messungen von U_L und I_L eine "perfekte" Abschirmung nicht möglich ist, da die eigentlichen "Meßwertaufnehmer" (Lampen bei U_L, Induktionsspule bei I_L) nicht abgeschirmt werden können.

Letzteres ist jedoch möglich bei der zeitlichen Registrierung der Lichtintensität. Diese wurde mit einem Phototransistor (MRD 310, Motorola) ermittelt. Auch hier mußten Transistor und Zuleitungen zum Speicheroszillographen sorgfältig gegen das Triggersignal abgeschirmt werden.

Abb. 7 zeigt den Schaltplan des Transistors.

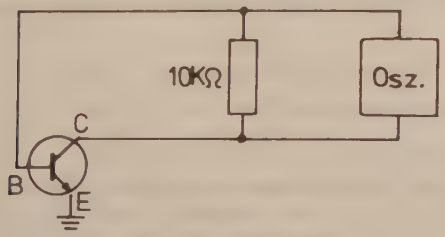


Abb. 7

Abb. 8 gibt den auf dem Oszillographen (Fa. Tektronix) aufgezeichneten Intensitätsverlauf während der Entladung wieder *).

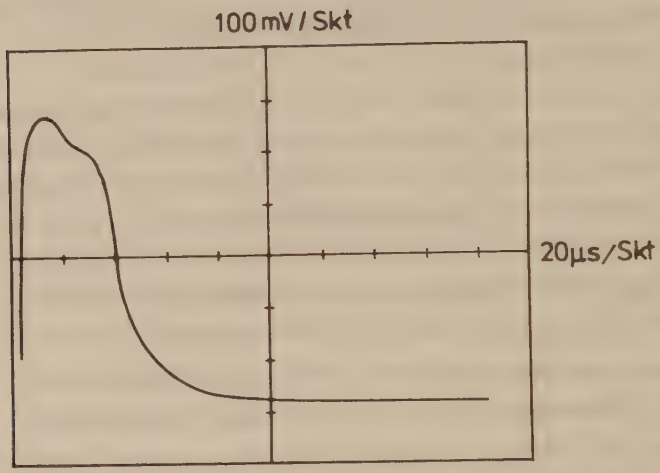


Abb. 8

Die Einsattelung nahe dem Intensitätsmaximum ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die beiden Lampen nicht exakt gleichzeitig zünden.

---

*) Eine Korrektur des I (t)-Verlaufs anhand der (nicht exakt linearen) Kennlinie des Phototransistors wurde nicht vorgenommen, da der Kennlinienverlauf nur für eine bestimmte Wellenlänge bekannt ist, hier jedoch ein weites Frequenzspektrum vorliegt. Deshalb gibt Abb. 8 den I (t)-Verlauf sicherlich nicht völlig exakt wieder. Entsprechendes gilt für das daraus berechnete $\dot{W}$ (t) .

Da bei allen Versuchen U_o stets 10 KV betrug, errechnet sich mit C = 20 µF, die Stoßenergie nach Gl. 25 zu 1000 Wsec.

Setzt man dies der gesamten Strahlungsenergie, also dem Integral $\int_0^\infty I(t)dt$ gleich, so erhält man durch Planimetrieren der I(t)-Kurve von Abb. 8 die Dimension

$$88,81 \text{ Wsec} / \text{Skt}^2 ,$$

also für die Ordinate $(\dot{W})$ die Dimension $4,44 \cdot 10^6$ W/Skt. Demnach beträgt die maximale Strahlungsleistung 24,9 MW; die "Halbwertsbreite" des Impulses beträgt etwa 36 µs.

2.2 Strahlungsdichte

Neben dem zeitlichen Verlauf der Strahlungs-Leistung interessiert vor allem die Strahlungsdichte, und zwar am Ort der Küvette.

Da ein breites Frequenzspektrum vorliegt, wurde als Meßwertaufnehmer ein mit Ruß geschwärztes Kupferplättchen gewählt, dessen Erwärmung mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements gemessen wurde (Abb. 9).

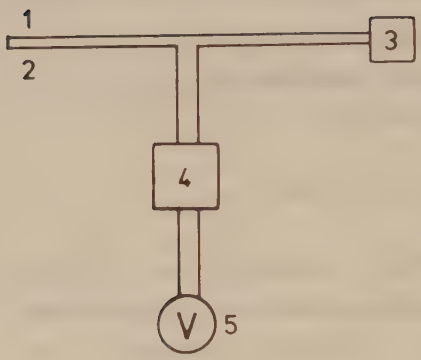


Abb. 9 : 1) Konstantandraht 4) Verstärker (30 dB)
2) Kupferdraht 5) Oszillograph
3) Kupferplättchen

Dieses Plättchen (g = 0,1489 g ; Oberfläche : 0,3192 cm^2), am Ort der Küvette montiert (ca. 1,7 cm von den Lampen entfernt), ergab nach der Blitzentladung (Kondensatoraufladung 7,5 kV) eine Thermospannung von 0,233 mV, entsprechend einer Temperatur - Erhöhung von 5,55°C. *) .

Für die angegebenen Dimensionen des Kupferplättchens errechnet man eine Temperaturerhöhung von 5,578°/ Wsec/cm^2 ; demnach betrug die Strahlungsdichte (bei 7,5 KV Zündspannung)

---

*) Bei einer Eichmessung betrug die Thermospannung bei 100°C Temperaturdifferenz 4,2 mV (vgl. Tabelle der Fa. Withof GmbH, Kassel) .

0,995 Wsec/cm^2. Da angenommen werden kann, daß die Strahlungsdichte proportional zur Stoßenergie, also zu U_o^2 sein wird, kann man sie auch auf letztere Größe beziehen; man erhält so eine "Apparatur-Konstante" von 0,018 Wsec/cm^2 / KV^2.

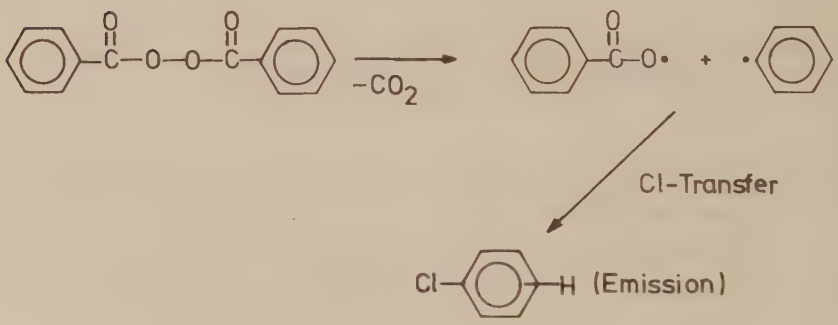
Da bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuchen die Ladespannung, wenn nicht anders angegeben, stets 10 KV betrug, belief sich die Strahlungsdichte demnach auf ca. 1,77 Wsec/cm^2.

V Flash-CIDNP/Versuche und Ergebnisse

Zur Erprobung der erstellten Apparatur wurden Systeme herangezogen, von denen bekannt ist, daß sie bei der "normalen" Photolyse CIDNP zeigen. Als solche boten sich an : aromatische Peroxide, aliphatische Peroxide und die α-Spaltung von Ketonen (Norrish-Typ 1).

1. Aromatische Peroxide

Benzoylperoxid wird bei der Photolyse in Phenyl- und Benzoyloxylradikale gespalten [1, 36-38] :



In CCl_4 erfolgt u. a. Chlor-Transfer auf das Phenyl-Radikal. Das gebildete Chlorbenzol erscheint während der Reaktion in Emission, demnach zerfällt das Peroxid aus einem angeregten Singlett - Zustand [36].

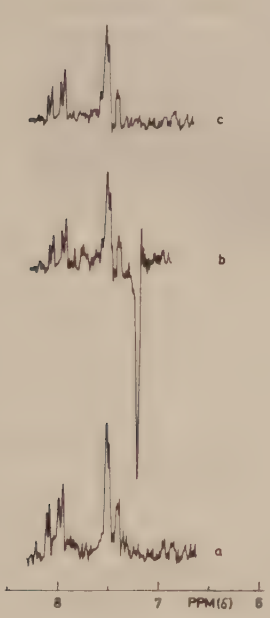
---

36) R. Kaptein, J. A. Den Hollander, D. Antheunis und L. J. Oosterhoff, Chem. Comm. 1970, 1687

37) J. Bargon und H. Fischer, Z. Naturforsch. 23a, 2103 (1968)

38) M. Lehnig und H. Fischer, Z. Naturforsch. 25a, 1963 (1970)

Abb. 10 zeigt das bei der Photolyse von Benzoylperoxid (abgekürzt : BPO) in CCl_4 erhaltene Spektrum *).



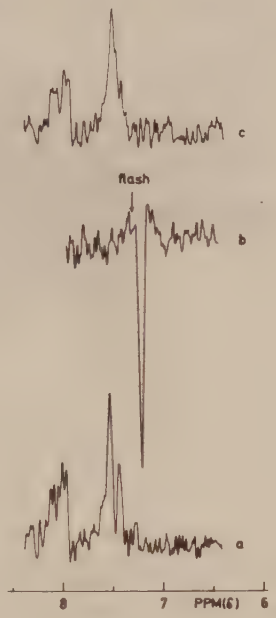


Abb. 10 :

Photolyse von 0,5 Mol/l BPO/CCl_4/Argon

a) vor b) während c) nach der Bestrahlung

δ = 8,2-7,3 ppm (BPO-Protonen)

δ = 7,25 ppm (Chlorbenzol)

Abb. 11 :

Flash-Photolyse von 0,5 Mol/l BPO/CCl_4/Argon

a) vor dem Flash b) bei laufendem Schreiber unmittelbar vor dem Chlorbenzolsignal geflasht c) ca. 30 sec nach dem Flash

Ein ähnliches Resultat erhält man bei der Flash-Photolyse (Abb. 11). Hier wurde bei laufendem Schreiber kurz vor dem zu erwartenden Chlorbenzolsignal geflasht.

*) Bei allen beschriebenen Messungen wurden die Reaktionslösung mit Argon gespült.

Die mit der Flash-Anordnung erreichte Emissionsintensität ist vergleichbar der mit dem Quecksilberhöchstdruckbrenner HBO 500 (s. exp. Teil) erzielten.
Den zeitlichen Verlauf der CIDNP des Chlorbenzolsignals zeigt Abb. 12 .

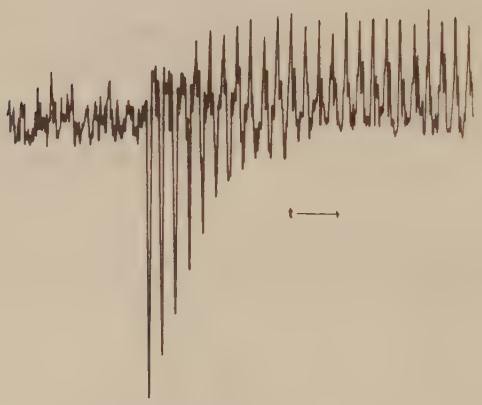


Abb. 12 : Emission des Chlorbenzolpeaks, Magnetband-Registrierung. (c_{BPO} : 0,05 Mol/l ; Sweepzeit 1 sec ; Sweepbreite 30 Hz) .

Auffallend ist hier das rasche Abklingen der Polarisation innerhalb von ≈ 11 Sekunden. Das steht im Widerspruch zu den sonst bei Benzoylperoxid-Photolysen beobachteten langen Relaxationszeiten des Chlorbenzols von ca. einer halben Minute und länger.

So klingt bei der "gewöhnlichen" Photolyse von Benzoylperoxid in CCl_4/Argon (0,05 Mol/l) bei Unterbrechung der Bestrahlung die Emission des Chlorbenzols mit einer Relaxationszeit von ≈ 50 sec ab (Abb. 13) .

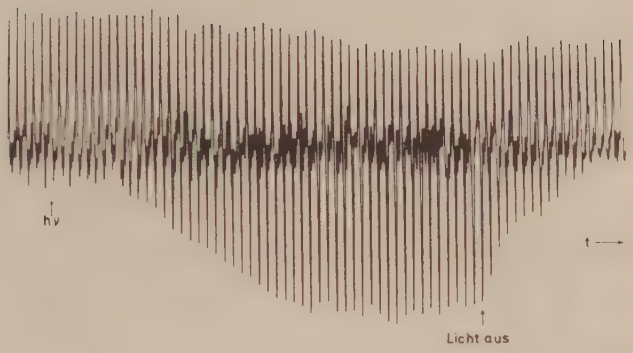


Abb. 13 : Photolyse von BPO/CCl_4/Argon ; Magnetband-Registrierung des Chlorbenzolpeaks (c : 0,05 Mol/l ; Sweepzeit 5 sec ; Sweepbreite 50 Hz) .

Worauf diese offensichtliche Verkürzung der Relaxationszeit, die bei der Flash-Photolyse auch bei anderen Systemen (s. unten) gefunden wurde, zurückzuführen ist, bleibt derzeit noch unklar.

Ähnlich wie Benzoylperoxid verhalten sich bei der Flash-Photolyse auch dessen p-Chlor- und p-Brom-Derivate [37].

Abb. 14 zeigt das bei der Flash-Photolyse von p-Chlorbenzoylperoxid in CCl_4 erhaltene Spektrum, Abb. 15 die Magnetband-Registrierung des 1,4-Dichlorbenzols.

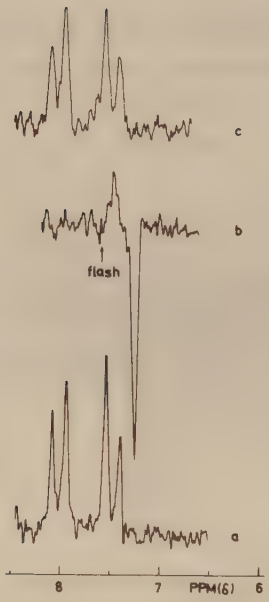


Abb. 14 :

Flashphotolyse von 0,05 Mol/l p-Cl-BPO/CCl_4/Argon

a) vor dem Flash

b) bei laufendem Schreiber unmittelbar vor dem 1,4-Dichlorbenzolsignal geflasht

c) ca. 30 sec nach dem Flash

δ = 8,1-7,4 ppm [p-Cl. BPO]

δ = 7,25 ppm [1,4-Dichlorbenzol]

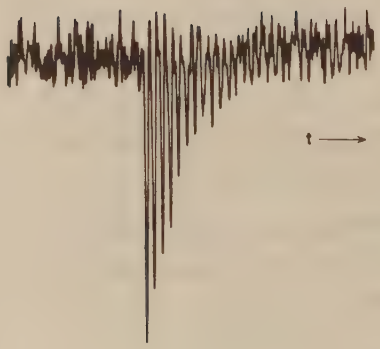


Abb. 15 :

Magnetbandregistrierung des 1,4-Dichlorbenzolsignals

($c_{p\text{-Cl-BPO}}$: 0,05 Mol/l ; Sweepzeit 1 sec ; Sweepbreite : 40 Hz)

Die mit p-Brombenzoylperoxid bei der Flash-Photolyse erhaltenen CIDNP-Spektren zeigen die Abb. 16 und 17 :

Abb. 16 : Flash-Photolyse von 0.05 Mol/l p-Br-BPO/CCl_4/ Argon

a) vor dem Flash

b) bei laufendem Schreiber unmittelbar vor dem p-Bromchlorbenzolsignal geflasht

c) 30 sec nach dem Flash

δ = 8,03-7,77 ppm (p-Brombenzoylperoxid)

δ = 7,4-7,15 ppm (p-Bromchlorbenzol)

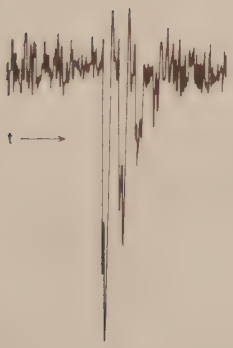


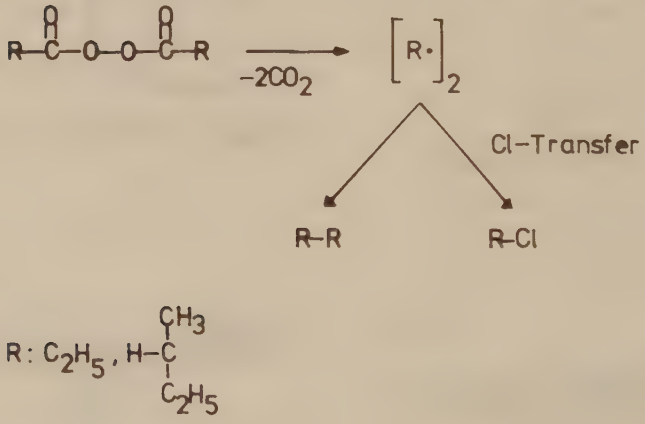
Abb. 17 : Magnetbandregistrierung des p-Bromchlorbenzolsignals (c : 0.05 Mol/l ; Sweepzeit 2 sec ; Sweepbreite : 40 Hz) .

In beiden Fällen (p-Chlor-, p-Brombenzoylperoxid) sind die Relaxationszeiten unerwartet kurz (ca. 12 bzw. 8 sec) .

2. Aliphatische Peroxide

Während aromatische Peroxide infolge der größeren Stabilität von Aroyloxi-Radikalen i. a. "Energie-Polarisation" zeigen, beobachtet man bei der Photolyse aliphatischer Peroxide in der Regel eine CIDNP vom Multiplett-Effekt-Typ [36, 39].

Untersucht wurde die Flash-Photolyse von Propionyl- und Isobutyrylperoxid.
Diese Peroxide zerfallen in CCl_4 nach folgendem Schema [34, 36, 39, 40]:



39) R. Kaptein, Chem. Phys. Lett. 4, 261 (1968)

40) L. Wilde, Diplomarbeit, Göttingen 1972

Das CIDNP-Spektrum während der "normalen" Photolyse von Propionylperoxid in CCl_4 zeigt Abb. 18,

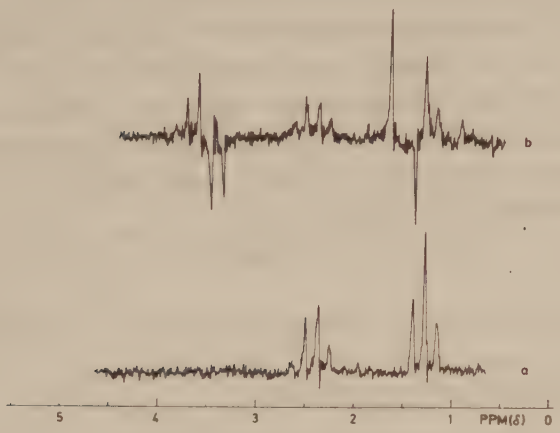


Abb. 18 : Photolyse von 0,05 Mol/l Propionylperoxid/CCl_4/Argon
δ = 3,52 ppm (Äthylchlorid-CH_2-)
δ = 1,42 ppm (" -CH_3)
δ = 2,37 ppm (Propionylperoxid-CH_2-)
δ = 1,18 ppm (" -CH_3)

Abb. 19 dasjenige von Isobutyrylperoxid in CCl_4

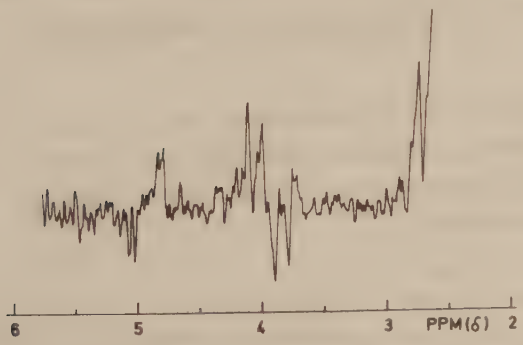


Abb. 19 : Photolyse von 0,05 Mol/l Isobutyrylperoxid/CCl_4/Argon
δ = 5,1-4,8 ppm (Butene)
δ = 4,2-3,8 ppm (Sek.-Butylchlorid)

Bei der Flash-Photolyse konnte trotz zahlreicher Versuche bei keinem der beiden Peroxide CIDNP beobachtet werden. Da feststeht, daß beide Substanzen auch bei 4 KG CIDNP zeigen [14, 34, 41] und auch die Relaxationszeiten hinreichend lang sind [34], ist dieses negative Resultat zunächst überraschend. Möglicherweise läßt sich der Befund jedoch erklären durch die Beobachtung, daß beide Verbindungen auch bei der "normalen" Photolyse erst nach ca. 2 min CIDNP zeigen, daß also quasi eine "Induktionsperiode existiert.

3. Benzoin- und Desoxybenzoinderivate

Untersucht wurde die Photolyse von Benzoin, α-Methyl-, α-Äthyl- und α-Benzylbenzoin, Pivalophenon, Desoxybenzoin, Benzoinmethyl- und Benzoinäthyläther.

Alle diese Verbindungen zeigen bei der "normalen Photolyse" CIDNP (Beispiel: α-Methylbenzoin in Gegenwart von Luftsauerstoff, Abb. 20 und 21); bei der Flash-Photolyse hingegen wurde keine Polarisation beobachtet.

Allerdings ist in diesen Fällen nicht bekannt, ob diese Verbindungen bei der niedrigen Feldstärke von 4 KG noch CIDNP zeigen, des weiteren sind die Relaxationszeiten ziemlich kurz (z. B. 2 sec, Methylbenzoin).

---

41) K.-G. Seifert, Dissertation, Göttingen 1971

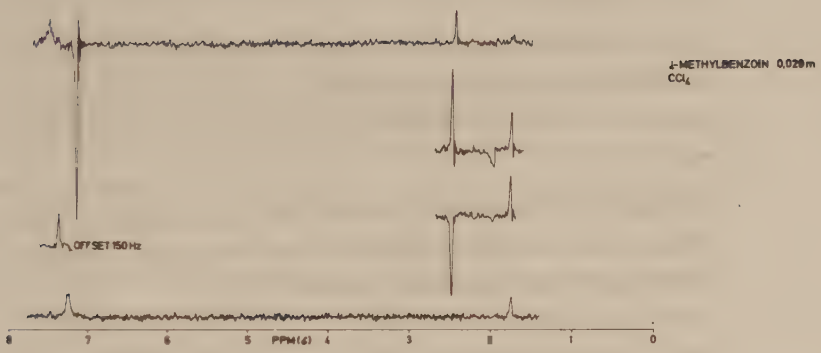


Abb. 20 : Photolyse von 0,029 Mol/l α-Methylbenzoin/CCl_4

δ = 1,7	ppm	(α-Methylbenzoin-CH_3)
δ = 7,1-7,8	ppm	(" -C_6H_5)
δ = 9,8	ppm	(Benzaldehyd)
δ = 7,1	ppm	($CHCl_3$)
δ = 2,5	ppm	(Acetophenon)

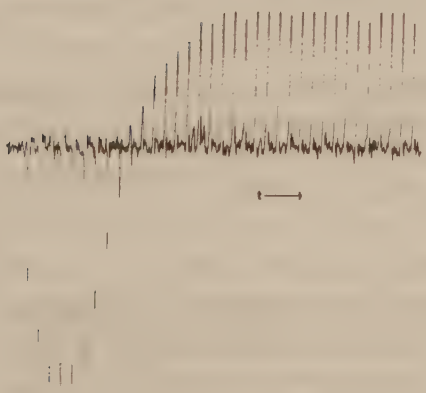


Abb. 21 : Magnetbandregistrierung der Acetophenon-Methyl-resonanz (c : 0,028 Mol/l ; Sweepzeit 2 sec., Sweepbreite 40 Hz)

VI Diskussion

Da die Flash-Photolyse nicht in allen Fällen positive CIDNP-Resultate ergab, stellt sich die Frage, ob dies auf apparative Mängel – z. B. zu geringe Strahlungsenergie – zurückzuführen ist.

Im Folgenden seien deshalb zunächst Strahlungsenergie , Strahlungsleistung und Strahlungsdichte näher diskutiert, insbesondere im Vergleich zur "normalen" Photolyse.

Theoretisch werden bei der im Abschn. B.b beschriebenen Photolyseapparatur maximal 15 W in die Cavity eingestrahlt (500 W-Brenner, geometrischer Faktor der Apparatur : 3%), im nutzbaren Wellenlängenbereich aber wohl nur ca. 2% dieses Wertes *), also ca. 0,3 W .
Für den Fall einer Relaxationszeit von 4 sec ergibt sich so für die innerhalb der Relaxationszeit eingestrahlte Energie ein Wert von 1,2 Wsec.

Im Vergleich hierzu ergibt die Flash-Apparatur eine Strahlungsenergie von ca. 1,1 Wsec (Strahlungsdichte 1,8 Wsec/cm^2 (s. S. 29); Bestrahlungsfläche 0,6 cm^2), also einen durchaus vergleichbaren Wert.

---

*) Wirksam ist praktisch nur der geringe Strahlungsanteil bei ca. 350 nm (Abb. 25, S. 51) Der Faktor 2% ergibt sich des weiteren aus der Beobachtung, daß 0,5 ccm einer 0,1 m Lösung, deren Zersetzung theoretisch ca. 20 Wsec erfordert, nicht – wie bei bloßer Berücksichtigung des geometrischen Faktors – in etwas mehr als 1 sec., sondern erst innerhalb etwa 1 min vollständig zersetzt werden.

Allerdings ist hierbei angenommen, daß bei der Flash-Photolyse die gesamte Strahlungsenergie im nutzbaren Wellenlängenbereich liegt, was sicherlich nicht zutreffen wird. Immerhin zeigt aber die Flash-Photolyse der Benzoylperoxide, daß der Anteil nutzbaren Lichts weitaus höher liegen muß als bei einem Höchstdruckbrenner, da tatsächlich Spektren vergleichbarer Intensität erhalten wurden.

Bei den folgenden Abschätzungen von Strahlungsleistung, Strahlungsdichte usw. wird deshalb vereinfachend davon ausgegangen, daß der "Spektralfaktor" – d.h. der Anteil nutzbaren Lichtes – gleich 1 ist.

Die Strahlungsdichte beträgt bei der "normalen" Photolyse ca. 4,2 W/cm^2 (0,3 W Strahlungsleistung, siehe oben; $\varnothing_{Lichtleitstab}$: 3 mm).

Für die Flash-Anordnung wurde die maximale Strahlungsleistung zu ca. 25 MW, die "Energiedichte" zu ca. 1,8 $Wsec/cm^2$ bestimmt (s. Abschn. IV); einer Blitzdauer von 36 µsec. entspricht dies einer Strahlungsdichte von ca. $5 \cdot 10^4$ W/cm^2.

Das ist ein um ca. den Faktor 10^4 größerer Wert als bei dem Quecksilberhöchstdruckbrenner. Dies sollte für eine beträchtliche Verkürzung der Radikal-Lebensdauer ausreichen. Letztere ergibt sich, sofern sie durch Radikalpaar-Prozesse (z. B. Rekombination oder Disproportionierung) bestimmt wird, zu

$$\tau = \frac{1}{k \cdot c_R} \quad , \qquad (26)$$

wobei

$$c_R = \sqrt{\frac{\varkappa \varepsilon c I}{k}} \quad , \qquad (1)$$

also

$$\tau \sim \frac{1}{\sqrt{I}} \qquad (27)$$

Hierin bezeichnet c_R die sich für

$$\dot{c}_R = 0 = \varkappa \varepsilon c I - k c_R^2$$

ergebende Stationär-Konzentration, I die Lichtintensität. Die Radikal-Lebensdauer sollte demnach gegenüber einer "normalen" Photolyse um bis zu einem Faktor 100 verkürzt sein.

Eine besondere Bedeutung kommt des weiteren Konzentrationsänderungen in der Küvette zu .

Wie in Abschn. III erwähnt, kann man zwischen "schwachen" und "starken" Impulsen unterscheiden, wobei letztere zu "Konzentrationswellen" führen.

Nach Abschn. III gilt für einen "schwachen Impuls"

$$\varkappa \varepsilon I_o t \ll 1$$

und $\varkappa \varepsilon I_o t \gg 1$ für einen "starken Impuls",

wobei $\varkappa = \frac{1}{h \nu \cdot N}$ mit h = Plancksches Wirkungsquantum

N = Loschmidtsche Zahl

ν = Absorptionsfrequenz.

Eine Abschätzung mit $\lambda \approx 300$ nm ; $\varepsilon = 10^6 \text{cm}^2/\text{Mol}$; $I_o = 5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ und $t = 36$ µs ergibt für den Ausdruck $\varkappa \varepsilon I_o t \approx 4,5$.

Die mit der hier beschriebenen Apparatur erzeugten Impulse sind danach als "mittelstark "einzuordnen ; die Konzentrationsminderung an der Oberfläche der Lösung kann nicht vernachlässigt werden, und die Voraussetzungen für die Ausbildung von Kon-

zentrations-Wellen sind gegeben.

Das Maximum der "Produktbildungskurve" $\left(\frac{\partial c_B}{\partial t}\right)_{max}$ errechnet sich für $\gamma = 1$, $c_o = 10^{-1}$ Mol/l nach Gl. 20a, (Abschn. III, 2.1) zu $\approx 3 \cdot 10^3$ [Mol/l · sec].

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Konzentrationswelle ergibt sich nach Gl. 12 ein Wert von ca. 13 m/sec.

Von Interesse ist hierbei insbesondere, ob die "Konzentrations-Welle" innerhalb der Flash-Dauer das gesamte Probenvolumen durchläuft oder nicht, da Ersteres einer nur teilweisen Absorption des eingestrahlten Lichts entspräche. Dies ist nicht der Fall ; bei einer Blitzdauer von 36 µsec beträgt die Eindringtiefe des Lichts ca. 0,5 mm, bei einem Innendurchmesser der Küvette von 1,2 mm wird also alles einfallende Licht absorbiert.

Nach den obigen Abschätzungen erfüllt die hier beschriebene Flash-Apparatur von der "technischen" Seite somit diejenigen Voraussetzungen, die für CIDNP-Experimente gestellt werden müssen.

Dennoch verbleibt die Frage, weshalb bei aliphatischen Peroxiden und Benzoin-Desoxybenzoinderivaten keine CIDNP beobachtet wurde.

Dies könnte bei den aliphatischen Peroxiden darauf zurückzuführen sein, daß diese selbst bei der "normalen" Photolyse erst nach ca. 2 min CIDNP zeigen, daß also quasi eine "Induktionsperiode" vorliegt.

Bei den Benzoin- und Desoxybenzoinderivaten dürfte die relativ geringe Feldstärke (4 KG) des Labormagneten die Ursache sein ; man be-

obachtet in diesen Fällen auch bei Bestrahlung im Feld des Labormagneten mit einem 125 W Quecksilberniederdruck-brenner keine CIDNP .

Abschließend sei kurz skizziert, wie sich die beschriebene Apparatur noch verbessern ließe.

Von Interesse wäre hier vor allem eine weitere Steigerung der Strahlungsdichte ; diese sollte sich z. B. durch eine bessere Fokussierung der Lampen mittels eines Spiegelsystems erreichen lassen.

Die Strahlungsleistung könnte natürlich auch durch höhere Ladespannungen verbessert werden, deren Anwendung bei den hier verwendeten Kondensatoren nicht möglich war.

Im übrigen ließe sich auch die Strömungsanordnung verbessern (automatische Flash-Auslösung während des Flows , etwa wie bei H-Sprung-Experimenten [34]) .
Wesentlich wäre vor allem aber der Einsatz eines stärkeren Labormagneten, wodurch auch Substanzen, die bei niedriger Feldstärke keine CIDNP ergeben, untersucht werden könnten. Dies stößt jedoch auf erhebliche technische Schwierigkeiten (Größe des Magneten, Störung des NMR-Geräts) .

VII Zusammenfassung

Es wird eine Flash-Photolyse / Stopped - Flow-Apparatur für CIDNP-spektroskopische Anwendungen beschrieben.

Positive Ergebnisse wurden hiermit erzielt bei einer Reihe von Benzoylperoxid-Derivaten ; bei aliphatischen Peroxiden und bei der α-Spaltung von Ketonen verlief die Flash-Photolyse bislang negativ.

Auswirkungen hoher Strahlungsdichte, insbesondere auf Radikal-Konzentrationen, – Lebensdauern und auf Konzentrations-Inhomogenitäten werden näher diskutiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

A Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert und – wenn nötig – getrocknet.

Für NMR-spektroskopische Messungen wurde p.a. Lösungsmittel der Fa. Merck (Darmstadt) verwandt. Als Füllgas für die Blitzlampen und zur Spülung der Meßlösungen wurde vorgereinigtes Argon der Fa. J.T. Baker Chemical Co. (Phillipsburg, USA), benutzt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein NMR-Spektrometer "Varian A 60" der Fa. Varian Associates (Palo Alto / USA).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi (Flawi/Schweiz) ermittelt.
Schmelz. - und Siedepunkte blieben unkorrigiert.

Die benutzten α-Alkylbenzoine und Benzoinäther wurden freundlicherweise von der Fa. Bayer (Leverkusen) zur Verfügung gestellt.

B. a Registriereinrichtung

Zur Registrierung der CIDNP-Spektren diente ein Varian A-60 NMR-Spektrometer, das so modifiziert wurde, daß es sich sowohl im Normalbetrieb (interne Feldmodulation durch mit dem Schreiber gekoppeltes Sweep-Potentiometer) als auch mit externer Feldmodulation betreiben läßt. Zur externen Feldmodulation wurde ein Funktionsgenerator (Exakt 504 B) benutzt, der über eine Steuereinheit die Sweepspulen des Spektrometers mit einer Sägespannung speist. Mit Hilfe der Steuereinheit können die Sweepgrenzen auf ca. 0,5 Hz genau eingestellt werden. Die Resonanzsignale werden nach Ausgang aus dem Phasendetektor auf Analog-Magnetband (Bandgerät VR 3200 der Fa. Bell u. Howell) aufgezeichnet. Die auf Magnetband registrierten Spektren können anschließend wahlweise auf einem Pultschreiber (Kompensograph II der Fa. Siemens) oder auf dem Blattschreiber des NMR-Spektrometers ausgeschrieben werden. Die gesamte Anordnung ist schematisch in dem folgenden Blockdiagramm (Abb. 22) wiedergegeben [41].

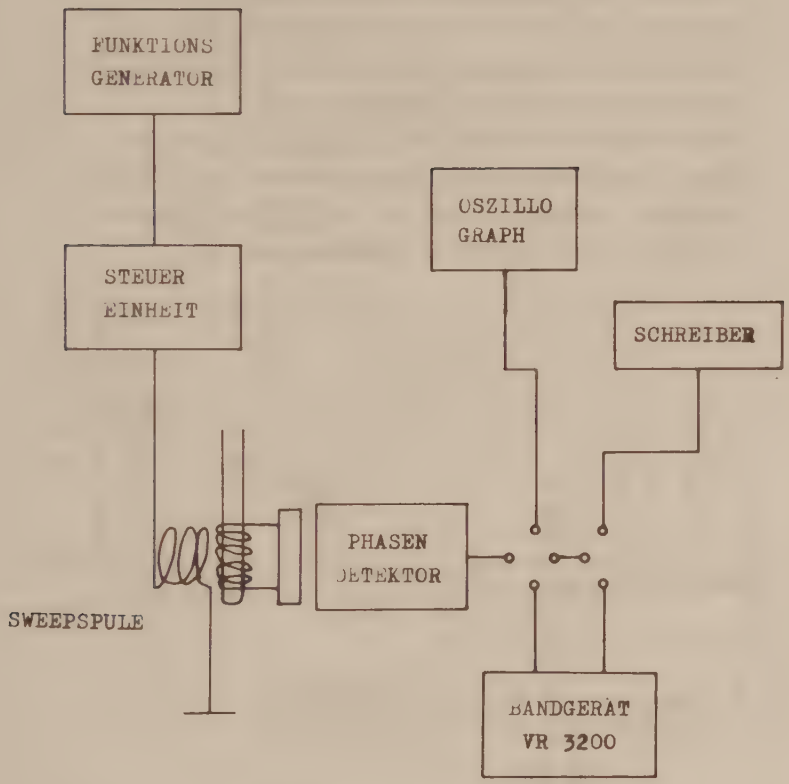


Abb. 22 : Blockdiagramm der experimentellen Anordnung

B.b Photolyse-Einrichtung

Für die beschriebenen CIDNP-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine Photolyseeinrichtung benutzt, bei der das UV-Licht mittels eines Lichtrohres von oben her ins Spektrometer gelangt (Abb. 23).
Diese Anordnung unterscheidet sich von der anderer Arbeitsgruppen (seitliche Bestrahlung des Meßraumes, Quarzröhrchen) insofern, als sich eine nicht allein relaxationsbedingte Zeitabhängigkeit der CIDNP ergibt.

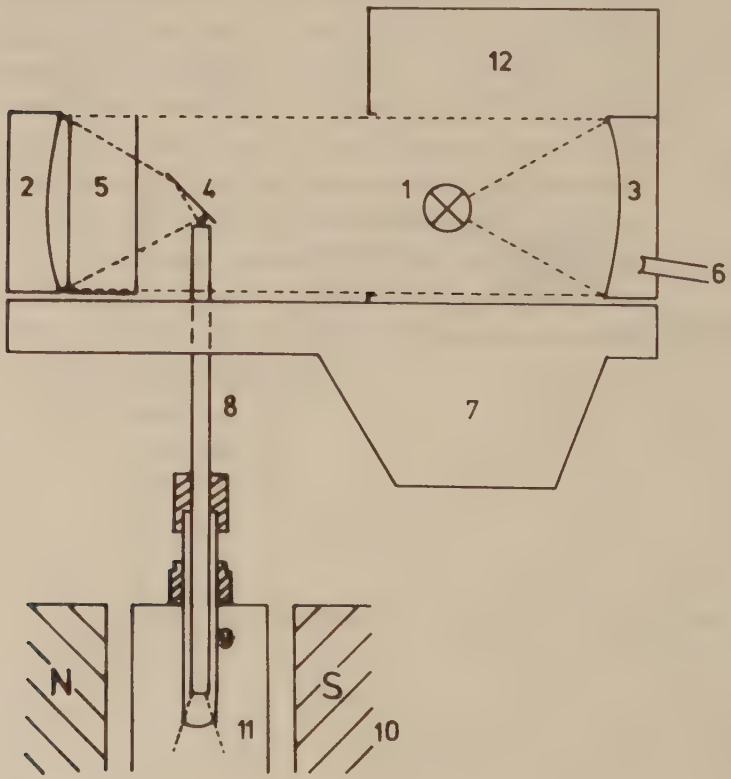


Abb. 23

Abb. 23 : Photolyseapparatur (Schematisch)

1) Strahlungsquelle
2) sphärischer Konkavspiegel
3) Parabolspiegel
4) Fangspiegel
5) Küvette (gefüllt mit Wasser)
6) Wasserkühlung
7) Befestigungssockel
8) Lichtleitstab
9) NMR-Röhrchen
10) Magnet
11) Probe
12) Schutzgehäuse

Der Brennfleck eines Quecksilberhöchstdruckbrenners "HBO 500 W/2 " der Fa. Osram (Berlin, München) wird mit Hilfe eines sphärischen Konkavspiegels (2) , eines Parabolspiegels (3) und eines Umlenkspiegels (4) auf das Ende eines Lichtleitstabes abgebildet.

Der Lichtleitstab (Typ QLT der Fa. Schott, Mainz) ist mit einer Teflonhülse im NMR-Röhrchen befestigt (Abb.24), rotiert also während der Messung mit Spinnerfrequenz .

Abb. 24 : 1) Lichtleitstab
2) Teflonhülse
3) NMR-Röhrchen

Der Abstand Lichtleiter - Meßraum beträgt ca. 0,5 cm, läßt sich aber in gewissen Grenzen variieren ($\pm$ 1 cm) .

Die mit Wasser gefüllte Küvette (Schichtdicke eff. = 10 cm) dient einerseits zur Absorption der Wärmestrahlung, andererseits zur Kompensation der sphärischen Unterkorrektur des Kugelspiegels.

Das Emissionsspektrum der Strahlungsquelle zeigt Abb. 25.

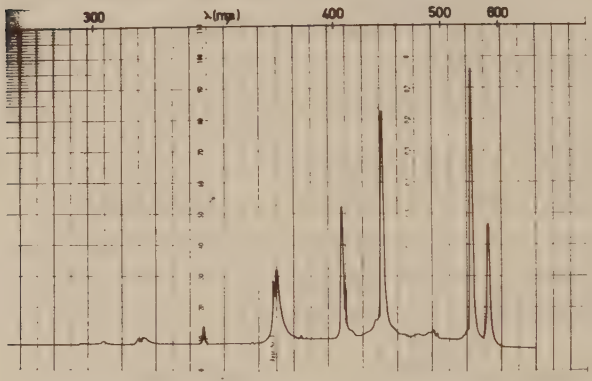
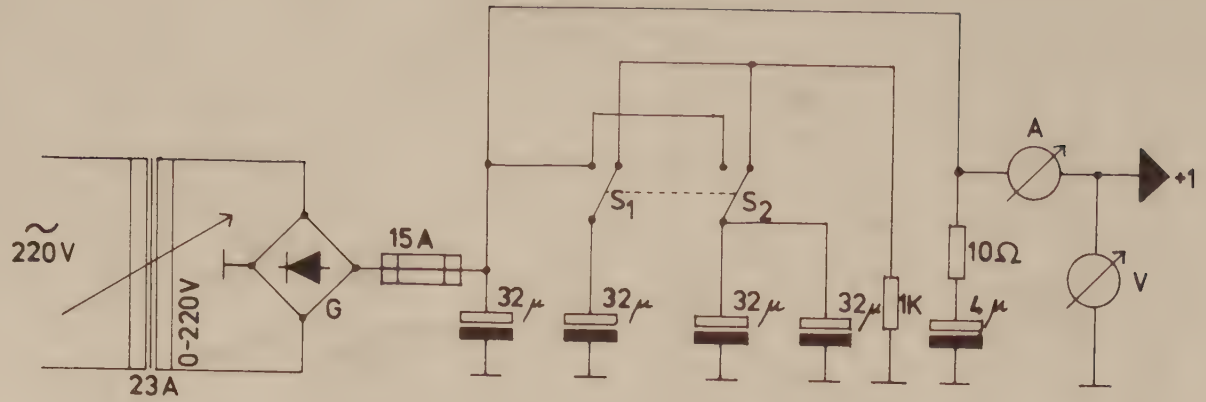


Abb. 25

Die Stromversorgung der Strahlungsquelle kann aus den Schaltplänen entnommen werden (Abb. 26) [42]

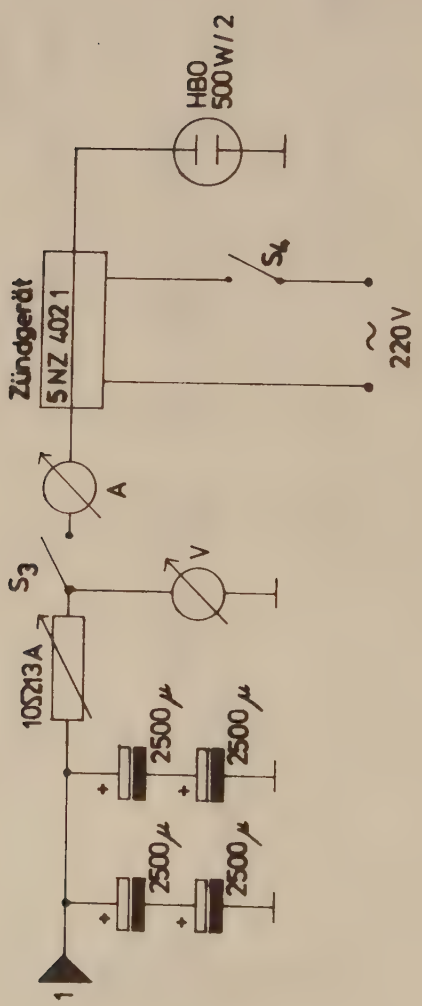
42) H. Luthe, Dissertation, Göttingen 1971



G: bestückt mit 2×MR 326; 1N3495

285+485

Abb. 26 Hochdruckbrenner-Stromversorgung


HBO
500 W/2
Zündgerät
5 NZ 402 1
S_4
~
220 V
A
V
S_3
10Ω/13A
2500 µ
2500 µ
2500 µ
2500 µ
+1

B.c Flash-Photolyse-Einrichtung

Aufbau und Funktionsweise der Apparatur wurden im theoretischen Teil beschrieben.

Abb. 3 gibt die Flash- und Strömungsanordnung schematisch wieder.

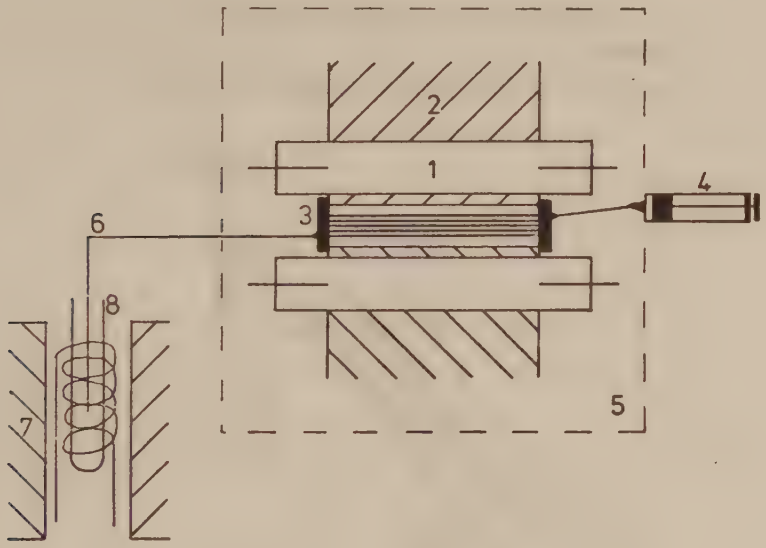


Abb. 3 : Flash-Photolyseapparatur schematisch

1) Blitzlampe
2) Labormagnet
3) Küvette
4) Spritze
5) Schutzgehäuse
6) Teflonzuleitungen
7) NMR-Gerät
8) NMR-Röhrchen

Labormagnet, Küvette und Blitzlampen stehen zum Schutz gegen Funkenüberschläge in einem geerdeten Aluminium - käfig.
Um die Substanzen möglichst mischungsfrei ins NMR-Gerät drücken zu können, wurden für die Küvette Quarz-Kapillaren verwendet, die etwa den gleichen Durchmesser haben wie die als Verbindungen benutzten Teflon-Schläuche.

Die Küvette besteht aus fünf Quarzröhrchen ($\varnothing_{innen}$: 1,2 mm), die entsprechend Abb. 27 in Stahlblöcke zementiert und durch Fräsungen miteinander verbunden sind.

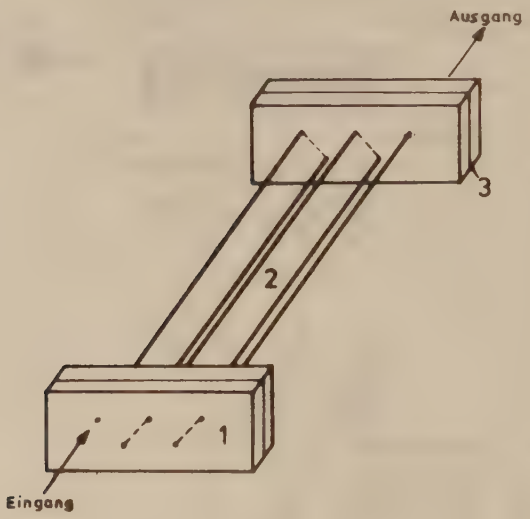


Abb. 17: Küvette schematisch

1) Metallblock
2) Quarzröhrchen
3) Teflondichtungen

Die Verbindungen Spritze-Küvette- NMR-Gerät bestehen aus Teflonschlauch ($\varnothing_{innen}$ = 1,1 mm).

Die Lampen bestehen aus 15 cm langem Quarzrohr ($\varnothing_{außen}$: 1,4 cm ; $\varnothing_{innen}$: 1 cm), das an den Enden durch Messingblöcke, in denen als Elektroden 3,5 mm starke, an den Enden spitz geschliffene Wolframschweißdrähte stecken, verschlossen ist (Abb. 28) [43].

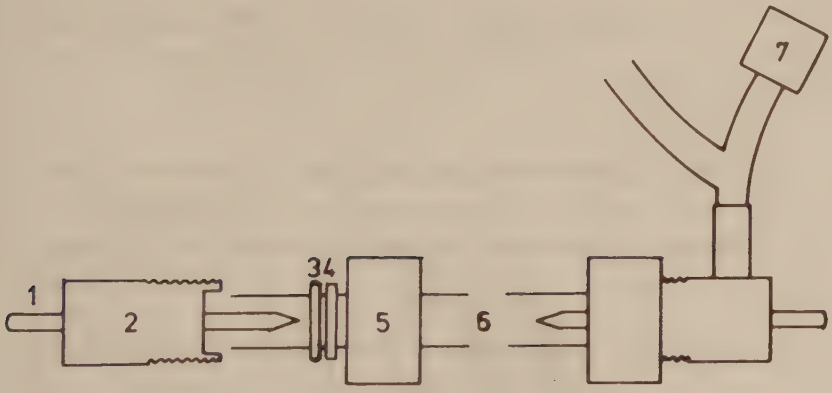


Abb. 28 :

1) Wolframstab
2) Messingblock
3) Gummidichtung
4) Messingring
5) Gegenmutter
6) Quarzrohr
7) Teflonhahn

Das Quarzrohr steckt in einem mit dem Wolframstab verschweißten und mit einem Gewinde versehenen Messingblock. Die Abdichtung erfolgt durch einen Silikonring und einen Messing-Quetschring.

---

43) J. G. Calvert und J. N. Pitts, Photochemistry, 1. Aufl., S. 713, John Wiley u. Sons, Inc., New York (1966).

Zum Evakuieren der Lampe dient ein Teflonhahn der Type Rotaflo (Fa. Jobling Laboratory Division/England).

Die Lampenhalterung ist so konstruiert, daß die Lampen zum Evakuieren und Füllen ohne Schwierigkeiten aus der Apparatur entfernt werden können.

Alle zur Stromversorgung der Kondensatoren und des Magneten notwendigen Apparate befinden sich im Innern eines an allen Seiten mit Metallgittern gesicherten und geerdeten Wagens (Abb. 5).

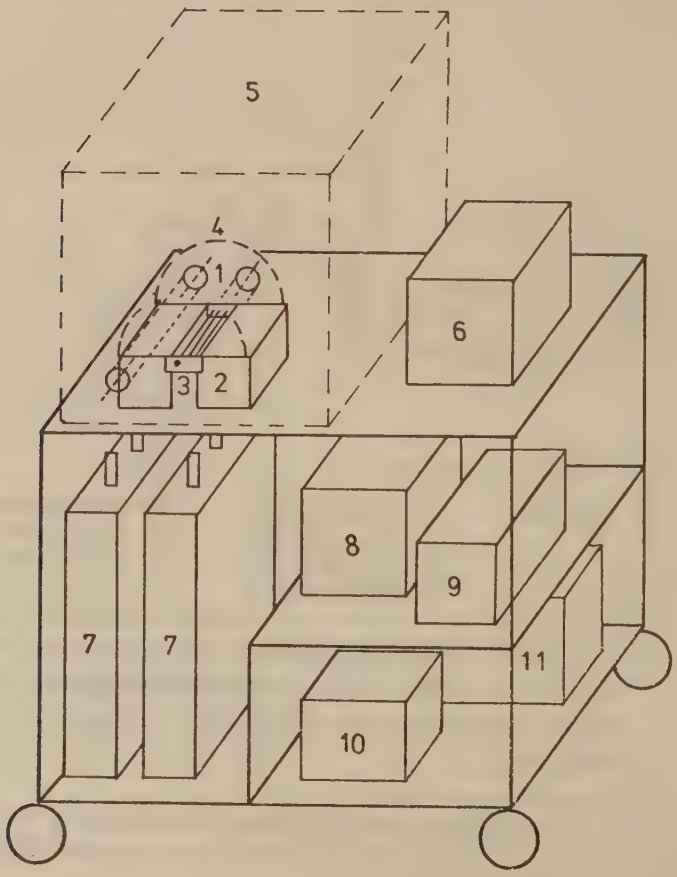


Abb. 5 :

Abb. 5 : Flash - Photolyseapparatur (Gesamtansicht)

1) Blitzlampe
2) Labormagnet
3) Küvette
4) Reflektor
5) Schutzgehäuse
6) KV-Meter
7) Kondensatoren
8) Funkenstrecke
9) Trigger
10) Labormagnet-Netzteil
11) Hochspannungsnetzgerät

Als Stromleiter zwischen Lampen, Funkenstrecke und Kondensatoren dienen dicke Kupferstreifen.

Es werden zwei Kondensatoren der Type 10/8002 G 2 I der Fa. Hydrawerk AG, Berlin, verwandt.

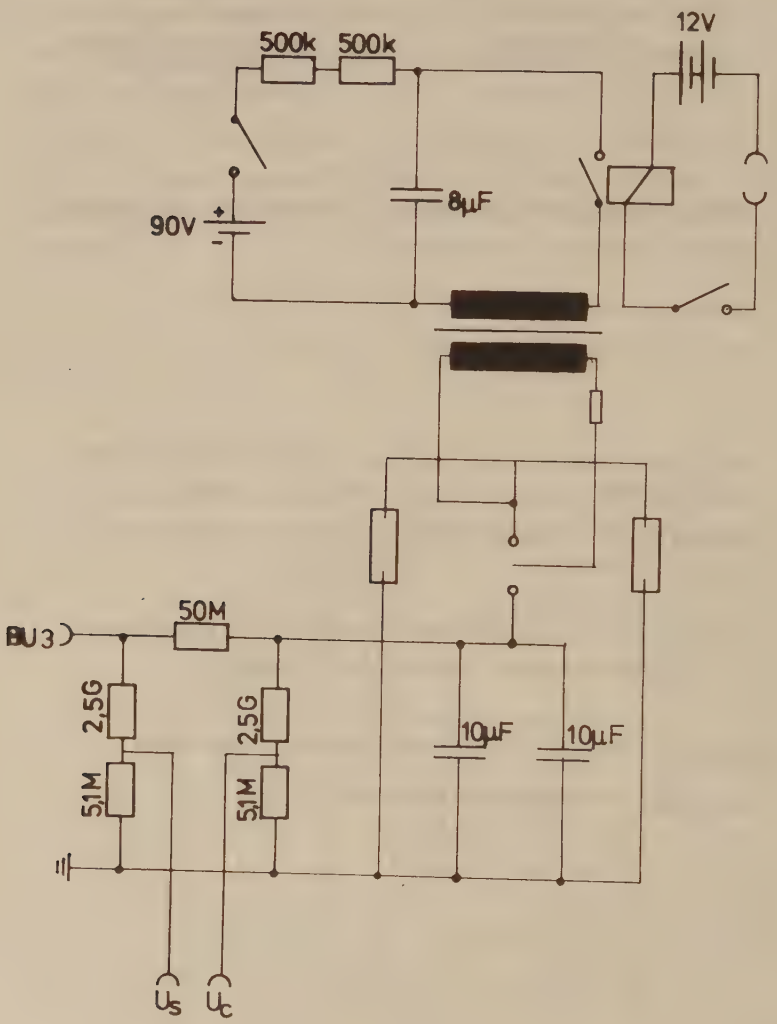
Die Funkenstrecke (4 mm starke, an den Enden abgerundete Wolframstäbe) ist zu Geräuschminderung in einem doppelwandigen, mit Glaswolle isoliertem Kunststoffkasten untergebracht.

Die Stromversorgung der Kondensatoren, der Triggerkreis usw. sind aus folgenden Abbildungen zu ersehen :

Abb. 29 : Schaltung der Kondensatoren, Triggerkreis

Abb. 30 : Stromlaufplan Netzgerät

Abb. 29 : Schaltung der Kondensatoren, Triggerkreis



U_S [34]: KV-Meter, Ladespannung

U_C [34]: KV-Meter, Kondensatorspannung

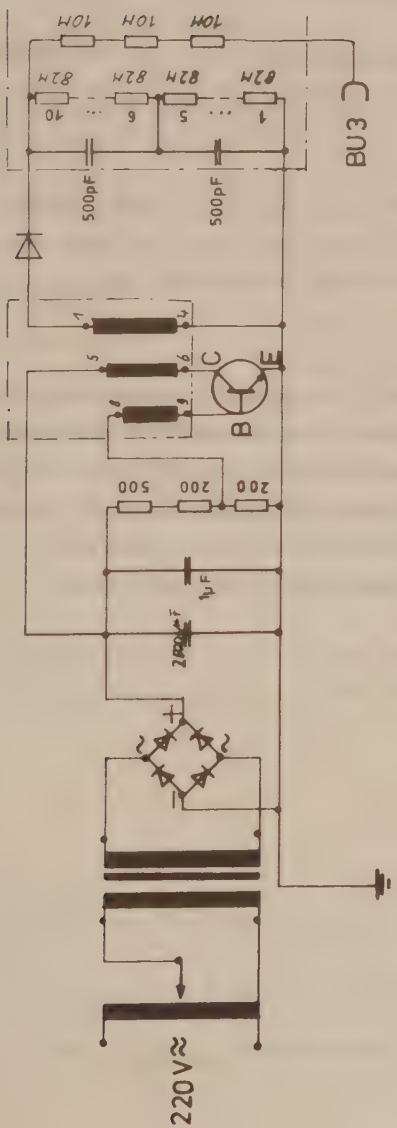


Abb. 30 : Stromlaufplan Hochspannungsnetzgerät 25 KV

B. d Meßtechnik

a) Vor Beginn jeder Messung wurden die Lampen evakuiert, ausgeheizt und mit Argon (100 Torr) gefüllt.

b) Die Spritze wurde nur soweit gefüllt, daß bei vollständiger Entleerung der für eine NMR-Messung gerade notwendige Teil ins Röhrchen gedrückt wird (ca. 0,5 ml).

c) Zur Registrierung größerer Spektren-Partien wurde bei laufendem Schreiber des NMR-Geräts kurz vor dem zu beobachtenden Signal geflasht und die Lösung ins Spektrometer gedrückt.

d) Alle Lösungen wurden mit Argon gespült.

e) Nach jedem Versuch wurden Teflonzuleitungen und Küvette mit CCl_4 durchgespült und evakuiert.

C Darstellung der aromatischen und aliphatischen Peroxide

1. Benzoylperoxid

Das für die Messungen verwendete Benzoylperoxid der Fa. Merck/ Darmstadt wird in kaltem Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt. Trocknung erfolgt über P_4O_{10} im Exsikkator.
Fp : 107°C .

2. p-Brombenzoylperoxid [45, 46]

2a) p-Brombenzoylchlorid [44]

50,3 g (0,25 Mol) p-Brombenzoesäure werden in einem Rundkolben mit 0,4 Mol (55 g) Phosphortrichlorid übergossen, mehrmals umgeschüttelt und unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht stehengelassen. Dann wird von der als Bodensatz abgeschiedenen phosphorigen Säure dekantiert und fraktioniert destilliert. Man erhält 43,9 g (80%) p-Brombenzoylchlorid ($Sdp._{15}$: 120°C)

---

44) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 7. Aufl. Berlin (1967)

45) C. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs, J. Amer. Chem. Soc. 64 , 1103 (1942)

46) P. D. Bartlett und S. G. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. 65 543 (1943)

2b) p-Brombenzoylperoxid

Eine Lösung von 8,5 g (0,039 Mol) p-Brombenzoylchlorid in 10 ml Benzol wird langsam unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 5 g (0,064 Mol) Natriumperoxid in 50 ml Eiswasser gegeben. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, in kaltem Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt.
Man erhält 5,5 g (71%) p-Brombenzoylperoxid.
Fp : 143°C (Zersetzungspunkt).

3) p-Chlorbenzoylperoxid [34]

3a) p-Chlorbenzoylchlorid

39,1 g (0,25 Mol) p-Chlorbenzoesäure werden in einem Rundkolben mit 0,4 Mol (55g) Phosphortrichlorid übergossen, mehrmals umgeschüttelt und unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht stehengelassen. Dann wird von der als Bodensatz abgeschiedenen phosphorigen Säure dekantiert und fraktioniert destilliert.
Man erhält 35 g (80%) p-Chlorbenzoylchlorid.
$Sdp._{15}$: 110°C

3b) p-Chlorbenzoylperoxid

6,83 g (o,039 Mol) p-Chlorbenzoylchlorid in 10 ml Benzol werden langsam unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 5 g (0,064 Mol) Natriumperoxid in 50 ml Eiswasser gegeben. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, in kaltem Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt. Es entstehen 4,2 g (70%) p-Chlorbenzoylperoxid.
Fp. : 138°C (Zersetzungspunkt).

4) Propionylperoxid

4a) Propionylchlorid [44]

1 Mol (74 g) Propionsäure werden in einem Rundkolben mit 0,36 Mol (49,5 g) Phosphortrichlorid übergossen, mehrmals umgeschüttelt und unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht stehengelassen. Dann wird von der als Bodensatz abgeschiedenen phosphorigen Säure dekantiert und fraktioniert destilliert. Man erhält 74 g (80%) Propionylchlorid .
Sdp. $80^{\circ}C$

4b) Propionylperoxid [47]

In einer auf $-3^{\circ}C$ gekühlten Lösung von 13,9 g (0,15 Mol) Propionylchlorid in 230 ml absolutem Äther werden 6 g (0,1 Mol) Natriumperoxid vorsichtig zugegeben. Nach Abkühlen auf $-6^{\circ}C$ werden unter Rühren 70 g zerstoßenes Eis innerhalb von 45 Min. zugegeben. Die Emulsion wird mit 60 ml Eiswasser gebrochen. Nach weiterem Rühren (ca. 15 min) wird die ätherische Phase abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird bei 0° mit trockenem N_2 entfernt . Es bleiben 8,7 g (40%) Propionylperoxid als transparentes Öl zurück.

5. Isobutyrylperoxid [47]

5a) 2-Methylbuttersäure [44]

12 g (0,5 Mol) Magnesiumspäne werden in 50 ml absol. Äther unter Rühren mit 1/20 von insgesamt 69 g (0,5 Mol) sek. -Butylbromid

---

47) M. S. Karash und W. Nudenberg, J. Org. Chem. 19, 1283 (1954)

versetzt. Nach Anspringen der Reaktion wird das restliche sek. -Butylbromid, gelöst in 125 ml absol. Äther, zugegeben, so daß der Äther gelinde siedet. Anschließend wird auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist (ca. 30 min.) In die auf -5°C gekühlte Lösung werden Trockeneisstücke, ca. 56 g (1 Mol), so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Nach Zugabe von 50 g Eis und soviel halbkonz. HCl, daß sich der zunächst gebildete Niederschlag gerade wieder auflöst, wird die äther. Phase abgetrennt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Destillation über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne ergab 30 g (60%) 2-Methylbuttersäure, Sdp_{15} 73-75°C .

5b) 2-Methylbuttersäurechlorid [47]

Die tropfenweise Zugabe von 25 g (0,25 Mol) 2-Methylbuttersäure zu 60 g (0,5 Mol) Thionylchlorid, gekühlt im Eis/Kochsalz Gemisch, wird über einen Zeitraum von 3 Stdn. durchgeführt. Es wird bei 0°C mehrere Stunden stehengelassen und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird 10 min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne ergab 20g (75%) Chlorid. Sdp. 115°C.

5c) 2-Methylbuttersäureperoxid

Zu einer auf -3°C gekühlten Lösung von 19 g (0,15 Mol) 2-Methylbuttersäurechlorid in 2 30 ml absol. Äther werden 6 g (0.1 Mol) Natriumperoxid vorsichtig zugegeben. Nach Abkühlen auf -6°C werden unter Rühren 70 g zerstoßenes Eis innerhalb von 45 min. zugegeben. Die Emulsion wird mit 60 ml Eiswasser gebrochen. Nach weiterem Rühren (ca. 15 min) wird die ätherische Phase abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird bei 0°C mit trockenem N_2 entfernt. Es bleiben 10 g (40%) 2-Methylbuttersäureperoxid als transparentes Öl zurück.

Lebenslauf

Am 9. März 1950 wurde ich als Sohn des Industriekaufmanns Wilhelm Nolting und seiner Ehefrau Hilde, geb. Luthe in Exten geboren.

Von 1956 bis 1960 besuchte ich die Volksschule in Exten, anschließend wechselte ich auf das Gymnasium Ernestinum in Rinteln und bestand dort 1968 das Abitur.

Im Wintersemester desselben Jahres begann ich das Studium der Chemie in Göttingen.
Nach Abschluß der Grundpraktika legte ich am 25.4.1972 das Diplom-Vorexamen ab. Unter der Leitung von Herrn Dr. F. Gerhart fertigte ich meine Diplomarbeit an und bestand am 26.10.1973 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.
Seitdem arbeite ich unter Anleitung von Herrn Dr. F. Gerhart an meiner Doktorarbeit.

Seit September 1975 bin ich mit der Lehrerin Christiane Nolting, geb. Wessolek, verheiratet.